

**Optische Eigenschaften von cholesterischen  
Guest-Host-Systemen: Fluoreszenzfarbstoffe in  
Celluloseestern und zyklischen Siloxanen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Arndt Reuning**  
aus Lich

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als  
Dissertation am 10.12.2002 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung am 11.12.2002.

## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Optische Eigenschaften von cholesterischen Guest-Host-Systemen: Fluoreszenzfarbstoffe in Celluloseestern und zyklischen Siloxanen“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Berlin, den 25.10.2002

# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Flüssigkristalle .....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Grundbegriffe und Definitionen .....	4
2.1.2 Cholesterische Flüssigkristalle .....	8
<b>2.2 Polarisiertes Licht .....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Polarisationszustände .....	10
2.2.2 Poincaré-Kugel, Stokes-Vektoren und Mueller-Matrices .....	14
<b>2.3 Wechselwirkung zwischen optisch aktiver Materie und         polarisiertem Licht .....</b>	<b>17</b>
2.3.1 Optische Rotationsdispersion (ORD) .....	17
2.3.2 Zirkulardichroismus (CD) .....	18
<b>2.4 Optische Eigenschaften cholesterischer Phasen .....</b>	<b>20</b>
2.4.1 Doppelbrechung .....	20
2.4.2 Texturen cholesterischer Phasen .....	21
2.4.3 Selektivreflexion .....	24
2.4.4 Optische Rotationsdispersion .....	25
2.4.5 Theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften cholesterischer Phasen .....	28
<b>2.5 Zirkular polarisierte Emission .....</b>	<b>30</b>
2.5.1 Konzepte der zirkular polarisierten Emission .....	30
2.5.2 Fluoreszenzfarbstoffe in cholesterischen Phasen .....	31

<b>3 GERÄTE UND METHODEN .....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Spektroskopie .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Spektroskopie mit polarisiertem Licht .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Weitere Messmethoden .....</b>	<b>44</b>
3.3.1 Polarisationsmikroskopie .....	44
3.3.2 Wellenleitermethode .....	45
3.3.3 Röntgenstreuung .....	45
3.3.4 Differentialkalorimetrie (DSC) .....	46
3.3.5 Oberflächenprofilanalyse .....	46
<b>3.4 Präparationsmethoden .....</b>	<b>47</b>
3.4.1 Spin-Coating .....	47
3.4.2 PTFE-Orientierungsschichten .....	48
 <b>4 FLÜSSIGKRISTALLINE CELLULOSEDERIVATE UND IHRE     OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN .....</b>	 <b>49</b>
<b>4.1 Materialien .....</b>	<b>49</b>
4.1.1 Cellulose und Cellulosederivate .....	49
4.1.2 Untersuchte Cellulosederivate .....	51
4.1.3 Farbstoffe und Dotanden .....	55
<b>4.2 Probenpräparation .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 Phasenverhalten und Struktur .....</b>	<b>59</b>
<b>4.4 Optische Eigenschaften der Cellulosederivate .....</b>	<b>67</b>
4.4.1 Entwicklung der Reflexionsbande .....	67
4.4.2 Händigkeit der Überstruktur .....	70
4.4.3 Abhängigkeit der Helixganghöhe vom Substitutionsgrad .....	72
4.4.4 Abhängigkeit der Helixganghöhe von der Temperatur .....	73

4.4.5 Verlauf der Helixganghöhe mit dem Mischungsverhältnis in Polymerblends .....	75
4.4.6 Abhängigkeit der Ganghöhe von der Konzentration eines Dotanden .....	77
4.4.7 Solvatochromie eines eingemischten Cumarin-Farbstoffes .....	79
4.4.8 Zirkular polarisierte Fluoreszenz der aliphatischen HPC-Ester mit eingemischtem Farbstoff .....	90
4.4.9 Zirkular polarisierte Fluoreszenz der HPC-Ester mit chromophoren Seitengruppen .....	94
<b>4.5 Zusammenfassung .....</b>	<b>95</b>
 <b>5 ZIRKULAR POLARISIERTE EMISSION EINES FLUORESZENZ-FARBSTOFFES IN VERGLASENDEN ZYKLISCHEN SILOXANEN .....</b>	 <b>97</b>
<b>5.1 Materialien .....</b>	<b>97</b>
5.1.1 Zyklische Siloxane .....	97
5.1.2 Farbstoff .....	99
<b>5.2 Probenpräparation .....</b>	<b>99</b>
<b>5.3 Untersuchungen an den Zellen in Sandwich-Anordnung .....</b>	<b>100</b>
5.3.1 Einfluss der Ganghöhe auf das Emissionsverhalten .....	100
5.3.2 Einfluss des Probenwinkels auf die CPE .....	112
5.3.3 Einfluss der Probendicke auf die CPE .....	118
5.3.4. Linearpolarisation .....	120
<b>5. 4 Untersuchungen an aufgestrichenen Filmen .....</b>	<b>122</b>
5.4.1 Zirkulardichroismus .....	123
5.4.2 Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Probendicke .....	124
5.4.3 Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Probenwinkel .....	126

---

<b>5.5 Untersuchungen an Spin-Coat-Filmen .....</b>	<b>128</b>
<b>5.6 Zusammenfassung .....</b>	<b>132</b>
 <b>6 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	 <b>133</b>
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>136</b>
<b>8 ANHANG .....</b>	<b>143</b>

# 1 Einleitung

Funktionale Polymere gewinnen in der heutigen Technologie eine immer größere Bedeutung. Eine Alternative zu ihnen stellen im Bereich der Optoelektronik molekular dotierte Polymere dar. Diese Guest-Host-Systeme bestehen aus einer Polymermatrix, in der eine niedermolekulare, funktionstragende Verbindung – ein Farbstoff beispielsweise – gelöst wird. Weil die eigentliche Funktion von den eingemischten Gastmolekülen übernommen wird, lassen sich die Systeme leicht an eine bestimmte Anwendung anpassen, ohne dass das Polymer selbst chemisch modifiziert werden muss. Trotzdem übernimmt die Polymermatrix wichtige Aufgaben: sie sorgt für eine gute Filmbildung und Adhäsion bei mechanischer Flexibilität und Beständigkeit.

Anwendung finden solche Materialien zum Beispiel in der optischen Informationstechnologie und der Sensorik [1-4]: Als Systeme zur holographischen Speicherung, als nichtlineare Materialien für Frequenzverdoppelung und elektrooptische Modulation oder als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden (OLEDs). Klassische Substanzen für organische, elektrolumineszierende Schichten sind konjugierte Polymere oder niedermolekulare Laserfarbstoffe. Die Farbstoffschichten müssen im Hochvakuum auf das Substrat aufgedampft werden; Kristallisations- und Aggregationseffekte vermindern die Leuchtstärke und die Lebensdauer der LED. Mit Farbstoffen dotierte Polymere hingegen lassen sich bequem durch Spin-Coating auftragen. Die Matrix verhindert, dass es zu Aggregation oder Kristallisation kommt. Durch den Verdünnungseffekt lassen sich die Quantenausbeuten optimieren. Eine Reihe verschiedener Systeme konnte auf diese Weise als aktive Schicht in OLEDs integriert werden [5-8].

Bisher wurden als Polymermatrix typischerweise Standardmaterialien wie Polycarbonat, Poly(methylmethacrylat) oder Polystyrol verwendet. Sie sollten amorphe, transparente Filme bilden; ihr Glasübergang sollte über Raumtemperatur liegen. Außerdem ist eine leichte Zugänglichkeit der Verbindungen und eine hohe Löslichkeit des Farbstoffes in der Matrix erwünscht.

Treten besondere Wechselwirkungen zwischen den niedermolekularen Gastverbindungen und den polymeren Wirten auf, sind Solvatochromieeffekte zu erwarten. Die Absorptions- und Emissionswellenlängen des Farbstoffes sind dann abhängig vom chemischen Charakter der Matrix. Dies ist ein weiterer Weg, die Eigenschaften des Materialsystems zu beeinflussen. In



diesem Fall müssen Funktionalitäten auch in das Polymer eingeführt werden, welche mit dem gelösten Farbstoff in Wechselwirkung treten können.

Eine andere Möglichkeit, die Eigenschaften des Systems durch Modifikation des Matrixmaterials zu kontrollieren, besteht in der Ausbildung von Überstrukturen, indem man flüssigkristalline Wirtsubstanzen verwendet. Es ist dann eine Polarisierung des Fluoreszenzlichtes zu erwarten. Polarisiert emittierende LEDs könnten als Hintergrundbeleuchtung von Flüssigkristallanzeigen in energiekritischen Geräten (Mobiltelefon, Laptop) verwendet werden. Auf diese Weise benötigt man keinen zusätzlichen Polarisator, der die Helligkeit der Beleuchtung um die Hälfte reduziert.

Linear polarisiert emittierende Systeme wurden bereits in großer Zahl vorgestellt, während im Vergleich dazu die Menge der zirkular polarisiert emittierenden Systeme eher gering ausfällt [9]. Als Wirtsubstanzen kommen hier cholesterische flüssigkristalline Polymere in Betracht. Leuchtdioden, die zirkular polarisiertes Licht abstrahlen, könnten ebenfalls als Beleuchtung in Flüssigkristallanzeigen verwendet werden [10].

Ziel dieser Arbeit war es, zirkular polarisiert emittierende Guest-Host-Systeme zu finden, zu charakterisieren und hinsichtlich ihrer Eignung zum Einsatz in Leuchtdioden zu bewerten. Das Material sollte den oben genannten Anforderungen genügen. Außerdem sollte es sich leicht orientieren lassen und eine Selektivreflexion im Sichtbaren aufweisen, die sich leicht über diesen gesamten Spektralbereich verschieben lässt. Die Selektivreflexion sollte auch bei geringen Schichtdicken, wie sie in OLEDs Verwendung finden, deutlich ausgeprägt sein. Eine hohe Anzahl polarer Gruppen, deren Konzentration eingestellt werden kann, lässt Solvatochromieeffekte erwarten. Als Wirtsubstanzen wurden zwei Klassen von Verbindungen untersucht:

### 1.) Ester der Hydroxypropylcellulose

Cellulosederivate besitzen eine hohe Konzentration an polaren Gruppen. Sie sind daher vielversprechende Materialien für Solvatochromieeffekte. Sie lassen sich relativ gut durch verschiedene Derivate funktionalisieren. Der Substitutionsgrad lässt sich über die Reaktionszeit einstellen. Wegen der natürlichen Chiralität der Cellulose und ihres semiflexiblen Kettenrückgrates zeigen ihre Derivate eine Tendenz zur Ausbildung cholesterischer Phasen.

## 2.) Zyklische Siloxane

Diese Oligomere bilden, wenn man chirale Substituenten einführt, sehr hoch geordnete cholesterische Phasen. Die Glas temperatur liegt oberhalb der Raumtemperatur, so dass sich feste Filme herstellen lassen.

In beide Verbindungsklassen soll ein Fluoreszenzfarbstoff eingemischt werden. Die Polarisationsgrade sollen in Abhängigkeit verschiedener Parameter bestimmt werden. Zum einen ist zu klären, wie die Lage der Selektivreflexion im Vergleich zur Emissionswellenlänge den Polarisationsgrad beeinflusst. Maximale Polarisationsgrade sollten zu erwarten sein, wenn die Lagen des Reflexionsbandes und des Emissionsbande miteinander übereinstimmen. Liegt die Selektivreflexion bei kleineren Wellenlängen als die Fluoreszenz, könnten Effekte durch selektive Anregung auftreten.

Auch soll geklärt werden, wie sich der Polarisationsgrad mit der Probendicke ändert. In LEDs können nur relativ dünne Filme verwendet werden, deren Dicke mehrere hundert Nanometer nicht übersteigt. Bei solch dünnen Filmen wird aber keine vollständig ausgeprägte Selektivreflexion mehr auftreten, so dass eventuell in dünnen Filmen die Polarisationsgrade minimal werden.

Weitere Einflüsse auf den Polarisationsgrad sollen ebenfalls untersucht werden, beispielsweise die Winkelabhängigkeit des Polarisationsgrades und der Einfluss von Orientierungsschichten auf die flüssigkristallinen Guest-Host-Systeme.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Flüssigkristalle

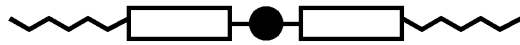
#### 2.1.1 Grundbegriffe und Definitionen


Aggregatzustände unterscheiden sich durch den Grad ihrer Ordnung. Der flüssigkristalline Zustand lässt sich zwischen einem hochgeordneten, kristallinen Festkörper und einer isotropen Flüssigkeit einordnen. In einem Kristall befinden sich alle Teilchen auf festen Plätzen eines dreidimensionalen Gitters, in dem sie nur Schwingungen vollführen können. In isotropen Flüssigkeiten hingegen, wo die Teilchen frei beweglich sind, findet sich bloß noch eine Nahordnung zwischen den einzelnen Molekülen (z.B. Clusterbildung).

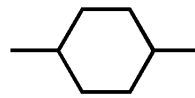
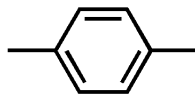
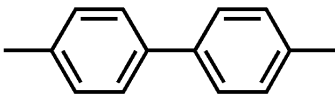
Die Ordnung in flüssigkristallinen Materialien sinkt stufenweise mit steigender Temperatur. Verschiedene stabile Phasen können sich ausbilden, in denen eventuell noch immer eine Positions- und Orientierungsordnung vorliegt, diese sich aber nur noch auf eine oder zwei Dimensionen beschränkt. Dafür steht den Teilchen eine größere Mobilität zur Verfügung. Wegen dieses Übergangscharakters im Ordnungsgrad bezeichnet man flüssigkristalline Phasen auch als Mesophasen (mesos, gr.: dazwischen) [1-5].

Makroskopisch äußert sich der partielle Erhalt von Ordnung durch eine Anisotropie in den Eigenschaften. Mechanische, optische, elektrische und magnetische Eigenschaften beispielsweise hängen in einer orientierten Probe von der Messrichtung ab.

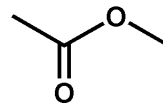
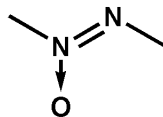
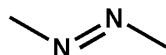
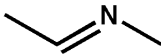
Eine Mesophase mit ihren richtungsabhängigen Eigenschaften kann sich nur dann ausbilden, wenn auch die konstituierenden Moleküle eine anisometrische Gestalt aufweisen. Die Mesogene, also jene Teilchen, die eine LC-Phase ausbilden können, kennt man als stäbchenförmige (kalamitische), scheibchenförmige (diskotische), brettförmige (sanidische) oder bananenförmige Moleküle. Kalamiten bestehen typischerweise aus starren, linearen Baugruppen aromatischer Natur, die meist über polarisierbare Gruppen miteinander verbunden sind, unter denen Azomethin-, Azo-, Azoxy- und Estergruppen die am häufigsten verwandten polaren Baugruppen darstellen (Abbildung 2.1).



 starre lineare Basiseinheit



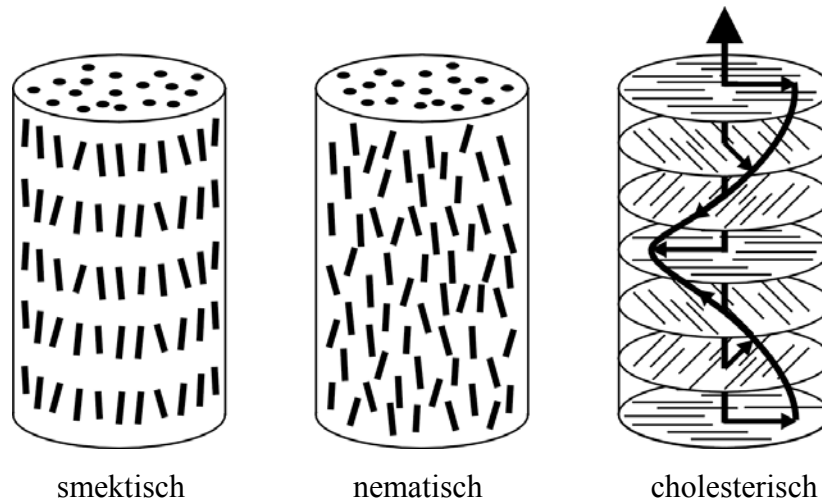
 polare funktionelle Gruppe



 endständige Kette

**Abb. 2.1** Typische Strukturen und Baugruppen niedermolekularer Flüssigkristalle

Je nach Molekülgestalt und ihrer speziellen chemischen Struktur bilden diese Teilchen unterschiedliche Phasen mit charakteristischer Ordnung aus. Diskoten beispielsweise lagern sich bevorzugt in 1-d-Molekülstapeln zusammen, welche sich selbst wiederum auf einem zweidimensionalen Gitter anordnen können. Kalamiten bilden die drei klassischen Phasen: die nematische, smektische und cholesterische Phase (Abbildung 2.2).



**Abb. 2.2** Flüssigkristalline Phasentypen

In nematischen Phasen richten sich die stäbchenförmigen Moleküle mit ihrer Längsachse entlang einer lokalen Vorzugsrichtung, des sogenannten Direktors, aus. In smektischen Phasen bilden die Moleküle zusätzlich zu dieser Orientierungsordnung parallele Schichten (eindimensionale Positionsordnung). Die Anordnung der Moleküle innerhalb der Schichten lässt eine weitere Differenzierung zu. In der smektischen A-Phase beispielsweise orientieren sich die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Schichtnormalen, während sie in der smektischen C-Phase unter einer bestimmten Neigung auf den Schichtflächen stehen.

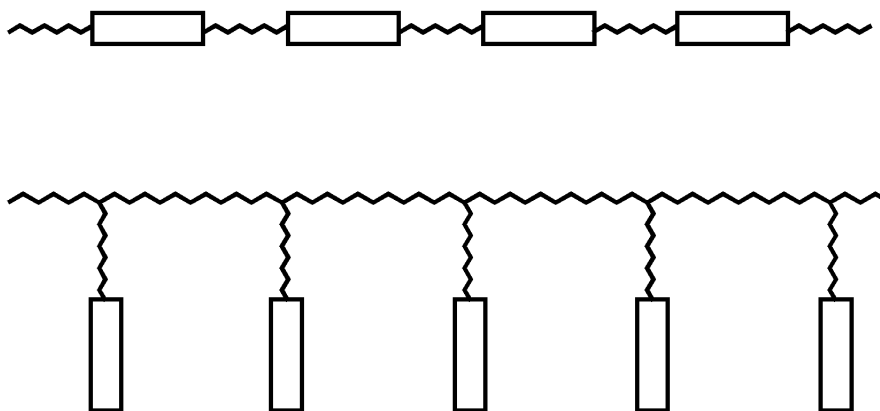
Die cholesterische Phase bildet ebenfalls Schichten aus. Hier liegen jedoch die Molekülachsen innerhalb der Schichtebene, im Mittel parallel zueinander ausgerichtet, aber ohne Positionsordnung. Da solch eine Schicht wie eine Ausschnitt aus einer nematischen Phase erscheint, bezeichnet man sie auch als quasi-nematische Schicht und ordnet ihr einen Direktor zu. Von Schicht zu Schicht ändert dieser Direktor seine Richtung um einen bestimmten Winkel, so dass er eine helicale Überstruktur beschreibt. Die Ganghöhe und der Drehsinn der Helix charakterisieren eine bestimmte cholesterische Phase.

Bei den klassischen flüssigkristallinen Verbindungen handelte es sich um niedermolekulare Substanzen, die entweder in einem bestimmten Temperaturbereich oder in einem bestimmten Konzentrationsbereich zusammen mit einer zweiten Komponente existieren. Erstere nennt man thermotrope Flüssigkristalle, während man letztere als lyotrop bezeichnet.

Aber auch Polymere können eine flüssigkristalline Phase ausbilden [6-8] (liquid crystalline polymers, LCPs). Als erste systematisch untersucht wurden die konzentrierten Lösungen von Poly( $\gamma$ -methylglutamat) und Poly( $\gamma$ -benzylglutamat) [9-11]. Diese Polymere bilden im

lyotropen Zustand ausgedehnte Helices aus, die sich zu geordneten Bündeln zusammenfügen. Die Längsachsen dieser Bündel sind in einer Vorzugsrichtung orientiert. Solche anisotropen Lösungen bilden sich, wenn relativ starre Moleküle (z.B. Polypeptide [9-11], Cellulosederivate [12,13] und aromatische Polyamide [14]) in stark wechselwirkenden Lösungsmitteln gelöst werden (die Starrheit der Ketten macht die Verbindungen wegen des geringen Entropiegewinns relativ unlöslich in herkömmlichen Lösungsmitteln). Thermotrope Phasen dieser starren Polymere sind selten zu beobachten, weil die zu erwartenden Schmelztemperaturen bei diesen Verbindungen meist oberhalb der Zersetzungstemperatur liegen.

In den 70er Jahren wurden dann auch zunehmend thermotrope flüssigkristalline Polymere synthetisiert. Dabei folgte man dem Prinzip, niedermolekulare mesogene Einheiten über flexible Spacer [15] miteinander zu Hauptkettenpolymeren [16] zu verbinden oder die Mesogene wiederum über flexible Spacer als Seitenketten am Polymerrückgrat zu verankern [17-19] (Abbildung 2.3). Auch Kombinationen aus polymerem Hauptketten- und Seitenkettensystem wurden verwirklicht. Durch das Spacerkonzept verlieh man den mesogenen Einheiten eine hohe molekulare Beweglichkeit. Die Ordnungen der Haupt- und Seitenketten werden voneinander entkoppelt. So erhielt man reversibel orientierbare LCPs mit Klärtemperaturen unter 300°C bis herab zu denen von niedermolekularen LCs. Die Phasengrenzen lassen sich aber auch auf anderen Wegen zu niedrigeren Temperaturen verschieben [5]: Copolymerisation verschiedener mesogener Monomere unterschiedlicher Größe, um eine statistische, unregelmäßige Struktur zu erhalten; Einführung von Seitengruppen oder flexiblen Seitenketten zur Herabsetzung der Kettensymmetrie; Synthese von Ketten mit Knickstellen.



**Abb. 2.3** Haupt- und Seitenketten-LCPs

Anwendung finden die flüssigkristallinen Polymere vor allem als Hochmodulfasern [20]. Bei ihrer Herstellung nutzt man aus, dass sich die Polymerketten durch Ausziehen oder Auspressen in nematischer Orientierung entlang der Faserrichtung anordnen. Dieser hohe Ordnungsgrad verleiht den Fasern eine hohe Zugfestigkeit.

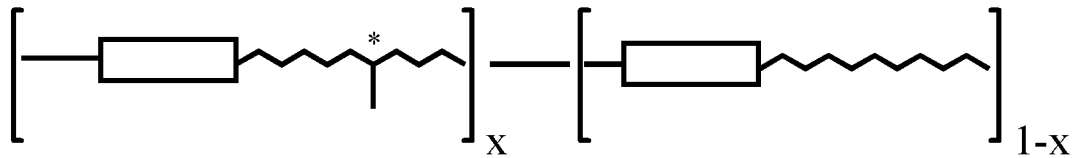
### 2.1.2 Cholesterische Flüssigkristalle

Cholesterische Phasen bilden eine helicale Überstruktur, entweder als Links- oder Rechtsschraube. Solch chirale Anordnungen können nur dann entstehen, wenn die einzelnen Moleküle selbst schon eine Händigkeit aufweisen. Zum erstenmal nachgewiesen wurden die cholesterischen Phasen an Cholesteryl-Verbindungen, denen sie auch ihren Namen verdanken [21]. Aber auch herkömmliche niedermolekulare Kalamiten, denen man ein Chiralitätszentrum einführt, können cholesterische Phasen bilden. Die enge Verbindung zur nematischen Phase äußert sich auch darin, dass man cholesterische Phasen induzieren kann, indem man eine nematische Phase mit einem chiralen Hilfsstoff dotiert, der selbst nicht mesogen sein muss [22]. Die nematische Phase kann aufgefasst werden als cholesterische Phase mit einer unendlich großen Ganghöhe. Umso größer die Konzentration des chiralen Dotanden, desto stärker wird diese Helix verdrillt.

Auch flüssigkristalline Polymere können cholesterische Phasen bilden [23]. Diese kombinieren die Eigenschaften der niedermolekularen LCs mit der Fähigkeit zur Filmbildung. Die Phasenstrukturen lassen sich im Glaszustand einfrieren.

Man unterteilt die cholesterischen Polymere je nach der Flexibilität ihres Kettenrückgrates in zwei unterschiedliche Klassen:

1.) Flexible Polymere mit mesogenen Gruppen und Chiralitätszentren. Die Chiralitätszentren müssen nicht unbedingt ein Teil der mesogenen Gruppe sein. Bei den Hauptkettenpolymeren sitzt es häufig auf einem flexiblen Spacer, der die mesogenen Monomere miteinander verknüpft (Abbildung 2.4).



**Abb. 2.4** Schematischer Aufbau eines cholesterischen Hauptkettenpolymers

Seitenkettenpolymere können nach drei unterschiedlichen Prinzipien aufgebaut sein: als Homopolymer mit chiralen mesogenen Gruppen, als Copolymer aus nematogenen Gruppen mit chiralen mesogenen Monomeren (meist Cholesterolderivate) oder als Copolymer aus nematogenen Monomeren mit chiralen nichtmesogenen Monomeren. Die letzten beiden Ansätze entsprechen einer induzierten cholesterischen Phase bei niedermolekularen Flüssigkristallen.

2.) Polymere aus steifen oder halbsteifen Ketten mit Chiralitätszentren. Dabei handelt es sich meistens um natürliche Polymere, wie etwa Polypeptide [9-11], Cellulosederivate [12] und sogar DNS [24]. In lyotropen Systemen von Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat (PBG-L) wurde ein cholesterisches Polymer erstmals beobachtet. Die Chiralitätszentren im Kettenrückgrat führen zu einer Verdrillung des Moleküls in Lösung. PBG-L beispielsweise liegt als  $\alpha$ -Helix vor. Aus der helicalen Molekülform wiederum resultiert die chirale Überstruktur.

Unter den Cellulosederivaten wurde als erstes lyotropes System die Lösung von Hydroxypropylcellulose (HPC) in Wasser gefunden [25]. Später entdeckte man, dass HPC auch eine thermotrope LC-Phase ausbildet [26]. HPC diente danach als Ausgangsverbindung für weitere Derivatisierungen. Die Celluloseketten sind weniger steif als die Polypeptidketten. Ihre helicale Konformation wird stabilisiert durch intramolekulare Wasserstoffbrücken und Dispersionskräfte der Substituenten.



## 2.2 Polarisiertes Licht

Licht ist eine Transversalwelle. Elektrisches und magnetisches Feld schwingen in der x-y-Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z. Eine Unsymmetrie in dieser Ebene nennt man Polarisation, wobei man zwischen linearer, zirkularer und elliptischer Polarisation unterscheidet [27].

Unpolarisiertes Licht hingegen zeichnet sich durch Symmetrie in der x-y-Ebene aus. Die elektrischen Feldvektoren sind regellos über alle Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verteilt.

### 2.2.1 Polarisationszustände

Bei linear polarisiertem Licht schwingt der elektrische Feldvektor nur in einer einzigen Richtung der x-y-Ebene. Aus zwei senkrecht zueinander linear polarisierten Wellen lassen sich alle Polarisationszustände des Lichtes erzeugen. Entscheidend für die Polarisation der resultierenden Welle sind das Amplitudenverhältnis und die Phasendifferenz der beiden Komponenten. Darstellen lassen sich die Polarisationszustände anhand ihrer Bahnkurven, des funktionalen Zusammenhanges von der beiden Komponenten  $E_x$  und  $E_y$ . Diese Kurven geben die Bewegung des Endpunktes des Lichtvektors wieder.

Die beiden Komponenten  $E_x$  und  $E_y$  des elektrischen Feldes sollen bei gleicher Frequenz  $\nu$  (Kreisfrequenz  $\omega=2\pi\nu$ ) die Amplituden  $\hat{x}$  und  $\hat{y}$  und die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  besitzen. Als Funktion der Zeit werden sie dann beschrieben als:

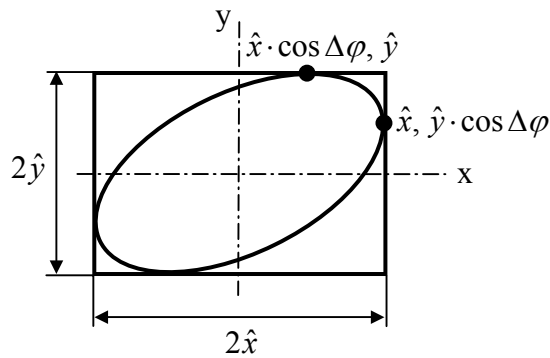
$$E_x = \hat{x} \cdot \sin \omega t \quad (1)$$

$$E_y = \hat{y} \cdot \sin(\omega t + \Delta\varphi) \quad (2)$$

Durch Eliminierung der Zeit erhält man die allgemeine Bahnkurve:

$$\frac{E_x^2}{\hat{x}^2} + \frac{E_y^2}{\hat{y}^2} - 2 \cdot \frac{E_x \cdot E_y}{\hat{x} \cdot \hat{y}} \cdot \cos \Delta\varphi = \sin^2 \Delta\varphi \quad (3)$$

Sie beschreibt eine Ellipse, die innerhalb des Amplituden-Rechteckes mit den Seitenlängen  $2\hat{x}$  und  $2\hat{y}$  liegt, dessen Rand sie an vier Ecken berührt (Abbildung 2.5).



**Abb. 2.5** Bahnkurve bei elliptischer Polarisation

Zwei Spezialfälle lassen sich nun unterscheiden:

1.) Linear polarisiertes Licht

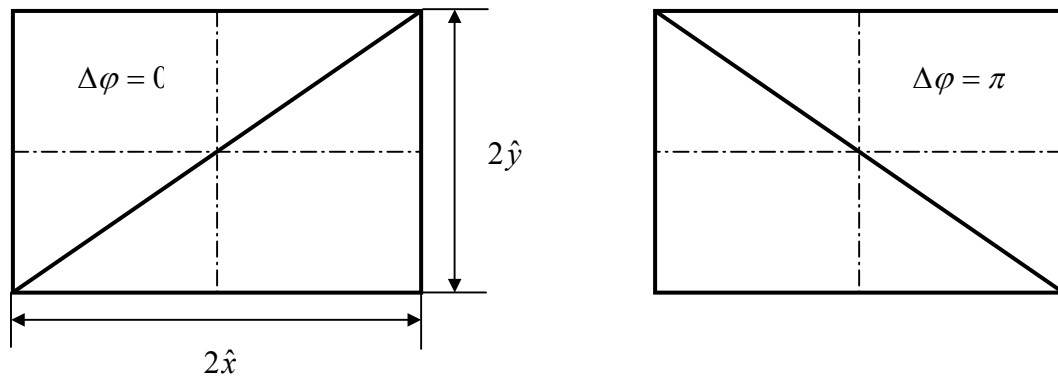
$$\Delta\varphi = m \cdot \pi \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (4)$$

Gleichung (3) vereinfacht sich dann zu:

$$E_y = E_x \cdot \frac{\hat{y}}{\hat{x}} \quad \text{für gerade } m \text{ bzw.} \quad (5)$$

$$E_y = -E_x \cdot \frac{\hat{y}}{\hat{x}} \quad \text{für ungerade } m. \quad (6)$$

Es ergibt sich eine Gerade mit der Steigung  $\hat{y}/\hat{x}$  bzw.  $-\hat{y}/\hat{x}$  (Abbildung 2.6).



**Abb. 2.6** Bahnkurve bei linearer Polarisation

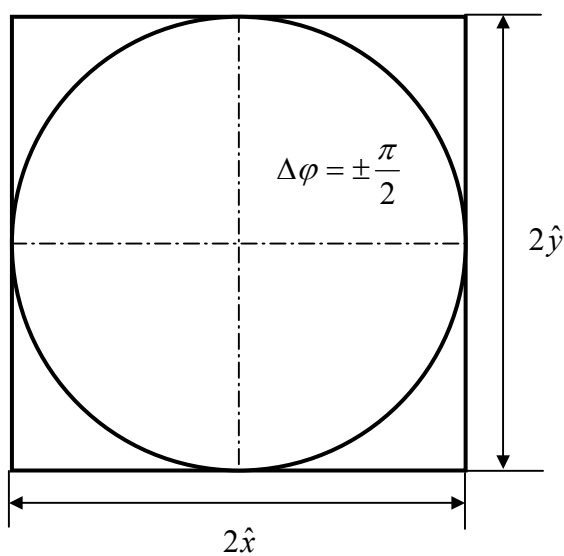
## 2.) Zirkular polarisiertes Licht

$$\Delta\varphi = (2m + 1) \cdot \pi/2 \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{und} \quad \hat{x} = \hat{y} = \hat{r} \quad (7)$$

Dann erhält man aus (3):

$$E_x^2 + E_y^2 = \hat{r}^2 \quad (8)$$

Diese Gleichung beschreibt einen Kreis mit dem Radius  $\hat{r}$  (Abbildung 2.7).



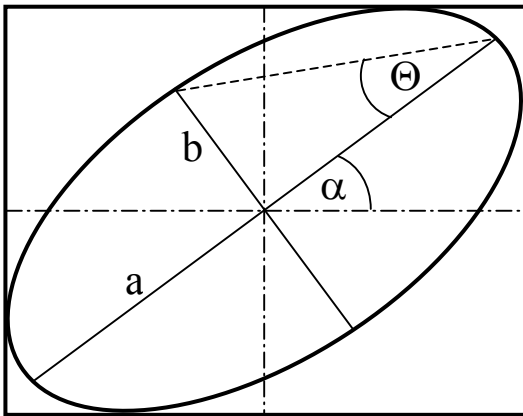
**Abb. 2.7** Bahnkurve zirkulare Polarisation

Für alle anderen Phasendifferenzen und Amplitudenverhältnisse entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Ihre Achsrichtungen fallen mit x und y zusammen, wenn (bei  $\hat{x} \neq \hat{y}$ ) die Phasendifferenz  $\Delta\varphi = \pi/2$  ist. Die Bahnkurve wird dann beschrieben durch:

$$\frac{E_x^2}{\hat{x}^2} + \frac{E_y^2}{\hat{y}^2} = 1 \quad (9)$$

Für andere Phasendifferenzen ergeben sich schräg liegende Ellipsen. Deren Orientierungen lassen sich beschreiben über den Azimutwinkel  $\alpha$  zwischen Ellipsen-Halbachse a und Richtung x. Die Form der Ellipse spiegelt der Quotient b/a ihrer beiden Halbachsen wider bzw. der Elliptizitätswinkel  $\Theta$  (die sogenannte Elliptizität, Abbildung 2.8):

$$\Theta = \arctan b/a \quad (10)$$



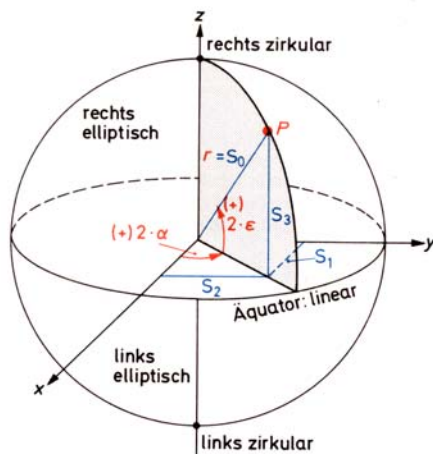
**Abb. 2.8** Charakterisierung von elliptisch polarisiertem Licht

Die Phasendifferenz bestimmt auch die Händigkeit des elliptisch bzw. zirkular polarisierten Lichtes. Die Drehrichtung des elektrischen Feldvektors legt man fest, indem man entgegen der Lichtrichtung blickt. Eine Drehung im Uhrzeigersinn ( $0 < \Delta\varphi < \pi$ ) entspricht rechts elliptisch polarisiertem (rep) bzw. rechts zirkular polarisiertem (rzp) Licht, eine Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn ( $\pi < \Delta\varphi < 2\pi$ ) entspricht links elliptisch polarisiertem (lep) oder links zirkular polarisiertem (lzp) Licht.

Die Händigkeit kommt im Vorzeichen der Elliptizität zum Ausdruck. Sie ist positiv für  $r_{ep}/r_{zp}$  Licht und negativ für  $l_{ep}/l_{zp}$  Licht.

### 2.2.2 Poincaré-Kugel, Stokes-Vektoren und Mueller-Matrices

Die Gesamtheit aller möglichen Polarisationszustände lassen sich als Polarkoordinaten darstellen. Jeder Zustand entspricht einem Punkt auf der Oberfläche einer Kugel (Poincaré-Kugel, Abbildung 2.9) mit dem Radius  $r$ , welcher der Strahlungsintensität entspricht. Der Horizontalwinkel ist gleich dem doppelten Azimutwinkel  $\alpha$ , während der doppelte Elliptizitätswinkel  $\Theta$  dem Vertikalwinkel entspricht. Die beiden Pole repräsentieren links oder rechts zirkular polarisiertes Licht. Auf dem Äquator befinden sich alle linearen Polarisationszustände mit verschiedenen Azimutwinkeln. Auf der „Nordhalbkugel“ liegen die rechts elliptisch polarisierten Zustände, auf der „Südhalbkugel“ die links elliptisch polarisierten. Auf einem Längenkreis verändert sich die Elliptizität von linear bis zirkular; auf einem Breitenkreis finden sich alle Ellipsen gleicher Form, aber verschiedener Orientierung.



**Abb. 2.9** Poincaré-Kugel

Transformiert man die Polarkoordinaten eines Polarisationszustandes auf der Poincaré-Kugel zu kartesischen Koordinaten  $x, y, z$ , so erhält man die Stokes-Parameter [28]  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ . Der Parameter  $S_0$  entspricht dem Kugelradius  $r$ . Damit gilt:

$$S_0 = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \quad (11)$$

Anschaulich und auch messbar lassen sich die Stokeschen Parameter machen, wenn man jedem Parameter einen halbdurchlässigen Filter zuordnet. Der erste Filter ist isotrop. Er lässt unabhängig vom Polarisationszustand genau die Hälfte des eingestrahnten Lichtes passieren. Der zweite und dritte Filter sind Linearpolarisatoren mit horizontaler Durchlassrichtung bzw. mit Durchlassrichtung in  $+45^\circ$ . Der vierte Filter ist ein Zirkularpolarisator. Die Filter werden nacheinander in den zu charakterisierenden Lichtstrahl gesetzt. Aus den transmittierten Intensitäten ( $I_0 \dots I_3$ ) errechnen sich die Stokeschen Parameter.

Tabelle 2.1 fasst die Berechnung der Stokeschen Parametern einmal aus diesen Intensitäten, zum anderen aus den Polarkoordinaten der Poincaré-Kugel und auch aus den Komponenten des elektrischen Feldes zusammen [29].

**Tab.2.1** Berechnung der Stokes-Parameter

Berechnung aus Intensitäten	Berechnung aus Polarkoordinaten	Berechnung aus Komponenten des elektrischen Feldes
$S_0 = 2 \cdot I_0$	$S_0 = r$	$S_0 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2$
$S_1 = 2 \cdot I_1 - 2 \cdot I_0$	$S_1 = r \cdot \cos 2\Theta \cdot \cos 2\alpha$	$S_1 = \hat{x}^2 - \hat{y}^2$
$S_2 = 2 \cdot I_2 - 2 \cdot I_0$	$S_2 = r \cdot \cos 2\Theta \cdot \sin 2\alpha$	$S_2 = 2 \cdot \hat{x} \cdot \hat{y} \cdot \cos \Delta\varphi$
$S_3 = 2 \cdot I_3 - 2 \cdot I_0$	$S_3 = r \cdot \sin 2\Theta$	$S_3 = 2 \cdot \hat{x} \cdot \hat{y} \cdot \sin \Delta\varphi$

Da man meist nur an der relativen Werten interessiert ist, normiert man die Parameter auf die Intensität, also auf  $S_0$ :

$$S_i^N = \frac{S_i}{S_0} \quad (12)$$

Die normierten Werte liegen zwischen  $-1$  und  $+1$ . Mit ihnen lässt sich eine Einordnung treffen bezüglich des Polarisationszustandes des untersuchten Lichts.  $S_1$  unterscheidet zwischen horizontaler und vertikaler Polarisation,  $S_2$  ordnet die Polarisation ein zwischen  $+45^\circ$  und  $-45^\circ$ , während  $S_3$  die Tendenz zu rechts- und links-zirkularer Polarisation angibt. Alle vier Parameter fasst man zusammen in einem Stokes-Vektor, der die Polarisation komplett beschreibt.

Die Stokes-Vektoren für bestimmte Polarisationszustände sind in der Tabelle 2.2 zusammengefasst.

**Tab. 2.2** Stokes-Vektoren für bestimmte Polarisationszustände

	unpolari- siert	linear polarisiert				zirkular polarisiert	
		horizontal	vertikal	+45°	-45°	rechts	links
$\begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$

Vollständig polarisiertes Licht wird man in der Praxis selten erhalten. Die beschriebenen Polarisationszustände können nur mehr oder weniger gut angenähert werden. Ein Teil der Intensität bleibt unpolarisiert. Es gilt:

$$S_0 > \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \quad (13)$$

Der Polarisationsgrad P ist definiert über die Intensität des komplett polarisierten Lichtes  $I_p$ , bezogen auf die Gesamtintensität aus polarisiertem und unpolarisiertem Licht:

$$P = \frac{I_p}{I_p + I_u} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (14)$$

Wie ein Lichtstrahl in seiner Polarisation durch ein optisches Element (Polarisatoren, Verzögerungsplatten, Depolarisatoren) verändert wird, kann man mit einer 4×4-Matrix beschreiben. Diese sogenannte Müller-Matrix  $\underline{\underline{M}}$  wirkt auf den Stokes-Vektor  $\underline{S}_{in}$  des einfallenden Strahles ein [30]. Den Stokes-Vektor des resultierenden Strahles  $\underline{S}_{out}$  erhält man als Matrixprodukt:

$$\underline{S}_{out} = \underline{\underline{M}} \cdot \underline{S}_{in} \quad (15)$$

Durchläuft der Strahl mehrere optische Elemente nacheinander, so werden deren Müller-Matrices miteinander multiplikativ verknüpft [31].

## 2.3 Wechselwirkung zwischen optisch aktiver Materie und polarisiertem Licht

### 2.3.1 Optische Rotationsdispersion (ORD)

Dispersion ist die Änderung einer Größe, beispielsweise des Brechungsindex, mit der Wellenlänge des Lichtes. Im Fall der ORD betrachtet man den Winkel, um welchen eine optisch aktive Substanz die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht dreht [32]. Eine solche Welle kann man zerlegen in zwei zirkular polarisierte Komponenten, die sich mit gleicher Amplitude und Phase aber gegenläufigen elektrischen Feldvektoren fortpflanzen. Ein chirales – optisch aktives – Medium, beispielsweise die Lösung eines Enantiomers, durchlaufen beide Komponenten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Für jeden Teilstrahl lässt sich ein eigener Brechungsindex  $n_{li}$  bzw.  $n_{re}$  formulieren. Dadurch kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen den beiden zirkular polarisierten Komponenten. Es resultiert hinter dem durchlaufenen Medium erneut eine linear polarisierte Lichtwelle, deren Schwingungsebene aber um einen gewissen Winkel zur derjenigen des ursprünglichen Strahls verkippt worden ist. Dieser Winkel  $\alpha_{obs}$  (in Radiant) ist gegeben durch die Fresnelsche Gleichung [33]:

$$\alpha_{obs} = \frac{\pi(n_{li} - n_{re}) \cdot l}{\lambda_{vac}} \quad (16)$$

$l$ : Wegstrecke im optisch aktiven Medium

$\lambda_{vac}$ : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

Bezogen auf die Konzentration  $c$  (in g/ml) der optisch aktiven Verbindung formuliert man die spezifische Drehung bei gegebener Temperatur und Wellenlänge:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{obs}}{l \cdot c} \quad (17)$$



Die molare Rotation ist definiert als:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M_W}{100} \quad (18)$$

$M_W$ : molare Masse

Die Abhängigkeit dieser Größen von der Wellenlänge bezeichnet man als Optische Rotationsdispersion. Bei kleineren Wellenlängen findet man einen größeren Absolutwert der spezifischen Drehung.

Dieses Verhalten, die normale ORD, findet man in Spektralbereichen, in denen keine Absorption stattfindet. In der Nähe von Absorptionsbanden nimmt die ORD-Kurve einen S-förmigen Verlauf. Man spricht hier von einer anomalen ORD.

Beschrieben wird der wellenlängenabhängige Verlauf der ORD-Kurve von der Drude-Gleichung:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{96\pi \cdot N}{hc} \cdot \frac{R \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (19)$$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum

$c$ : Lichtgeschwindigkeit

$N$ : Lohschmidt Zahl

$R$ : Rotationsstärke

$\lambda_0$ : Mittenwellenlänge der Absorptionsbande

### 2.3.2 Zirkulardichroismus (CD)

In einem optisch aktiven Medium werden zirkular polarisierte Lichtstrahlen unterschiedlicher Händigkeit verschieden stark absorbiert. Dieses Verhalten, den Zirkulardichroismus, drückt man in der Differenz der Extinktionsdifferenzen aus:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{li} - \varepsilon_{re} \quad (20)$$

Das sogenannte Disymmetrieverhältnis  $g_{\text{abs}}$  ist definiert als

$$g_{\text{abs}} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\epsilon_{li} - \epsilon_{re}}{\frac{1}{2}(\epsilon_{li} + \epsilon_{re})} \quad (21)$$

In manchen Fällen trägt man in einem CD-Spektrum nicht  $\Delta\epsilon$  gegen die Wellenlänge auf, sondern die Elliptizität des Lichtes hinter der Probe. Während bei einer nicht absorbierenden Probe die beiden zirkularen Komponenten nur in ihrer Phase zueinander verschoben werden, werden im Bereich einer Absorptionsbande zusätzlich die Amplituden ungleichmäßig geschwächt. Das austretende Licht ist also zwangsläufig elliptisch polarisiert. Ähnlich wie für die ORD definiert man eine spezifische und eine molare Elliptizität:

$$[\Psi]_{\lambda}^T = \frac{\Psi_{\text{obs}}}{c \cdot l} \quad (22)$$

$$[\Theta]_{\lambda}^T = [\Psi]_{\lambda}^T \cdot \frac{M_w}{100} \quad (23)$$

Zwischen molarer Elliptizität und Absorptionsdifferenz besteht folgender Zusammenhang:

$$[\Theta] = 3300 \cdot \Delta\epsilon \quad (24)$$

Die beiden Phänomene der anomalen ORD und des CD fasst man unter der Bezeichnung Cotton-Effekt zusammen [34]. Über die Dispersionstheorie sind diese Erscheinungen miteinander verknüpft. Die Kronig-Kramer-Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang. Mit ihr kann man einen Wert der ORD-Kurve bei einer Wellenlänge  $\lambda$  aus dem zugehörigen CD-Spektrum berechnen:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = 2,303 \frac{9000}{\pi^2} \int_0^{\infty} \Delta\epsilon_{\lambda'} \frac{\lambda_0}{\lambda^2 - (\lambda_0)^2} d\lambda' \quad (25)$$

## 2.4 Optische Eigenschaften cholesterischer Phasen

Die besonderen optischen Eigenschaften cholesterischer Phasen [35] resultiert aus ihrer Doppelbrechung in Verbindung mit ihrer supramolekularen Chiralität. Durch die Händigkeit der konstituierenden Moleküle ergibt sich auch eine Händigkeit der Molekülanordnung. Von E. Reusch wurde auf makroskopischer Ebene solch eine doppelbrechende, helicale Struktur nachgebildet [36]. Er beobachtete, dass ein Stapel gegeneinander verdrehter Glimmer-Schichten, eine Imitation einer cholesterischen Schichtstruktur, linear polarisiertes Licht drehen kann.

### 2.4.1 Doppelbrechung

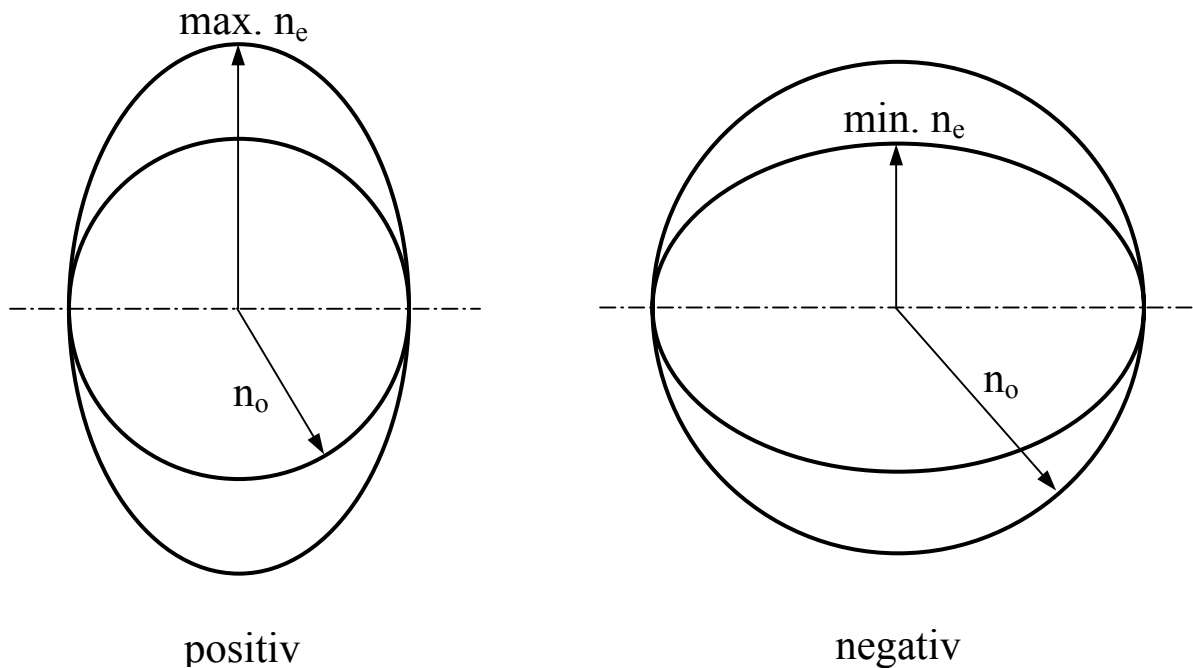
Cholesterische Phasen lassen sich vom Gesichtspunkt ihrer optischen Anisotropie unter die uniaxialen Systeme einordnen. Die optische Vorzugsrichtung fällt mit der Richtung der Helix zusammen. Bei solchen Systemen kann man das Phänomen der Doppelbrechung beobachten: Ein einfallender Lichtstrahl, der die Phase durchläuft, wird im Innern des Stoffes in zwei linear polarisierte Komponenten aufgespalten, den ordentlichen Strahl und den außerordentlichen Strahl. Ihre Schwingungsrichtungen stehen senkrecht zueinander. Der elektrische Feldvektor des außerordentlichen Strahls schwingt in einer Ebene parallel zur optischen Achse, der des ordentlichen senkrecht dazu. Außer in ihrer Polarisation unterscheiden sich beide Teilstrahlen auch durch ihre Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit des ordentlichen Strahls ist richtungsunabhängig, während die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strahls von seinem Einfallswinkel bestimmt wird. Man kann daher jedem der beiden Strahlen einen eigenen Brechungsindex zuordnen,  $n_e$  und  $n_o$ . Die Differenz der beiden ist natürlich auch richtungsabhängig. Ihre (maximale) Differenz wird als Doppelbrechung  $\Delta n$  bezeichnet:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (26)$$

Als optischen Charakter bezeichnet man das Vorzeichen der Doppelbrechung. Von optisch negativer Doppelbrechung spricht man, wenn  $n_o$  größer ist als  $n_e$ , im umgekehrten Fall spricht man von positiver Doppelbrechung. Die meisten cholesterischen Flüssigkristalle zeigen im Gegensatz zu nematischen Phasen einen optisch negativen Charakter.

Entlang der optischen Achse verschwindet die Doppelbrechung. Die Brechungsindices des ordentlichen und außerordentlichen Strahles sind gleich groß.

Veranschaulichen kann man das doppelbrechende Verhalten einer Probe anhand einer Grafik, in welcher der Betrag von  $n_o$  als Kreis (richtungsunabhängig) und der Betrag von  $n_e$  als Ellipse (richtungsabhängig) aufgetragen wird (Abbildung 2.10). Je nach optischem Charakter der Probe befindet sich der Kreis innerhalb der Ellipse oder die Ellipse innerhalb des Kreises. Durch die beiden Berührungspunkte läuft die optische Achse.



**Abb. 2.10** Optisch positive und negative Doppelbrechung in zweidimensionaler Darstellung

### 2.4.2 Texturen cholesterischer Phasen

Im orthoskopischen Strahlengang eines Polarisationsmikroskops kann man die Doppelbrechung einer Substanz sichtbar machen. Die Probe befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren. Durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten des ordentlichen und außerordentlichen Strahls verschieben sich in fast allen Probenorientierungen die Phasen der beiden linear polarisierten Teilstrahlen zueinander. Dadurch hellt sich das Gesichtsfeld auf, da das Licht nun Komponenten besitzt, die nicht in Auslöschungsrichtung des Analysators schwingen.

Bei einer vollkommen gleichförmig orientierten und gleichmäßig dicken Probe sollte sich ein homogenes Bild ergeben. Blickt man entlang der optischen Achse, bleibt das Gesichtsfeld dunkel. Denn in dieser Richtung tritt keine Doppelbrechung auf.

In der Realität beobachtet man aber fast immer Störungen dieser idealen Struktur. Punkt- und Liniendefekte lassen Muster entstehen, die als Texturen bezeichnet werden. Sie sind charakteristisch für bestimmte Phasen und können zu deren Identifizierung herangezogen werden [37].

Je nach Ganghöhe einer cholesterischen Phase ähnelt ihre Struktur mehr einem nematischen oder smektischen Aufbau. Für große Ganghöhen kann man die cholesterische Struktur mit verdrehten nematischen Phasen vergleichen, wie sie beispielsweise in Flüssigkristalldisplays Anwendung finden. Die Texturen dieser Phasen weisen Ähnlichkeiten zu den Texturen nematischer Phasen auf. Stark verdrehte cholesterische Phasen mit geringer Ganghöhe weisen einen Quasi-Schichtaufbau auf. Ihre Texturen erinnern daher oft an  $Sm_A$ -Phasen.

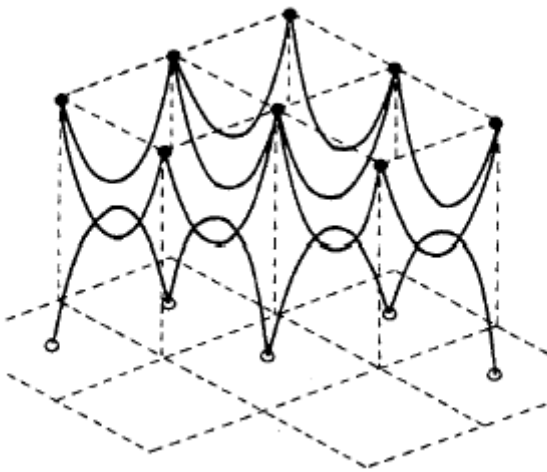
Man unterscheidet zwischen Planartexturen und Nicht-Planartexturen. In Planartexturen liegt der Direktor in horizontalen Ebenen auf dem Substrat. Die Helixachse (also die optische Achse) steht senkrecht dazu (homöotrope Orientierung). Die Proben können einheitlich orientiert sein. In diesem Fall wirkt die Probe nicht doppelbrechend; im Polarisationsmikroskop erscheint das Blickfeld schwarz. Bei cholesterischen Proben können die Texturen aber auch einheitlich gefärbt sein, wenn die Ganghöhe im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes liegt.

Häufig werden die Planartexturen durch Defektlinien gestört, sogenannte Grandjean-Linien. Sie trennen Bereiche voneinander, die eine unterschiedliche Anzahl von Helixwindungen aufweisen, sich in der Ganghöhe aber nicht voneinander unterscheiden. Die Grandjean-Linien treten häufig gebündelt auf, als sogenannte „oily streaks“, die gebogen, gabelförmig oder als verzweigtes Netzwerk vorliegen können.

Nicht-Planartexturen entstehen beispielsweise, wenn durch die Oberflächenbeschaffenheit der Substratwände die planaren Schichten gewölbt werden. Unter ihnen sind die Kegelschnitttexturen [38] (fokal-konische Texturen) von Bedeutung, z.B. parabolische Kegelschnitttexturen, und Polygonaltexturen, wie etwa die Fingerprinttextur. Bei ihr hat sich die Schraubenachse parallel zur Substratoberfläche angeordnet. Man blickt also in „Seitenansicht“ auf die Helix und sieht eine Abfolge äquidistanter schwarzer Linien, voneinander getrennt durch helle Streifen. Der Abstand zweier Linien entspricht einer halben Helixdrehung, da eine Auslöschung des Lichtes immer dann stattfindet, wenn die Moleküle einer quasi-nematischen Schicht sich mit ihrer Längsachse parallel zur Ausbreitungsrichtung

des Lichtes anordnen. Vor allem cholesterische Phasen mit einer großen Ganghöhe zeigen solch eine Fingerprinttextur.

Die parabolische Kegelschnitttextur [39,40] spiegelt ein annähernd quadratisches Gitter wider. Auf diesem Gitter sind ineinander verhakte parabolische Liniendefekte angeordnet, welche senkrecht zueinander in die flüssigkristalline Schicht hineinreichen. Die quadratischen Gitter auf dem oberen und unteren Substrat sind gegeneinander versetzt (Abbildung 2.11). Im Polarisationsmikroskop erscheint ein Netzwerk aus mehr oder weniger regelmäßigen Vierecken, welches sich beim Fokussieren auf verschiedene Ebenen in der Probe auf charakteristische Weise ändert.



**Abb. 2.11** Schematische Darstellung der fokalkonsichen Kegelschnitttextur

Parabolische Kegelschnitttexturen können entstehen, wenn eine homöotrope Planartextur durch eine dilative Spannung in Richtung der optischen Achse deformiert wird. Die Schichten werden verzerrt. Unter Teilrelaxation können diese Verformungen die parabelförmigen, zueinander senkrecht stehenden Liniendefekte verursachen.

Eine weitere Textur, die sich über einen Relaxationsmechanismus formiert, ist die Bändertextur [38, 41-44]. Sie kann sich nach einer Scherung entwickeln und wird vor allem bei Hauptketten-LCPs beobachtet. Ähnlich wie bei der Fingerprinttextur bilden sich dunkle Linien, die in diesem Fall senkrecht zur Flussrichtung angeordnet sind. Dieses Muster lässt auf eine periodische Variation im Direktorfeld schließen, wenn auch für die Details der zugrundeliegenden Struktur verschiedene Vorschläge gemacht worden sind: Eine zickzack-

oder sinusförmige oder auch eine serpentinenartige Orientierung des Direktors wurden diskutiert.

Die Bändertextur ist Resultat der Relaxation oder Reorganisation von Defekten, die während der Scherung entstehen. Die Defekte werden in bestimmten Bereichen zusammengezwängt. Dadurch wird die elastische Energie der Probe erhöht. Nach Abbruch des Flusses wird diese Energie wieder freigesetzt. Der Mechanismus, über den dies geschieht, führt zur Ausbildung der periodischen Bändertextur. Das Fließmuster verteilt die plastische Energie auf effizienteste Weise und bewahrt dabei ein Höchstmaß an molekularer Orientierung.

Die zeitliche Entwicklung von Bändertexturen kann je nach betrachtetem Materialsystem sehr unterschiedlich verlaufen. Meist bilden sich die Texturen recht schnell nach der Scherung und verblassen allmählich wieder. In lyotropen Systemen von Hydroxypropylcellulose beispielsweise verblassen die Linien zunächst ein wenig und verlieren ihre Regelmäßigkeit. Sie bilden in manchen Fällen eine parabolische fokal-konische Textur oder enden in einer Polydomänentextur [41].

### 2.4.3 Selektivreflexion

Durch die Periodizität einer cholesterischen Schichtstruktur treten an diesen Anordnungen Interferenzerscheinungen auf. Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich diese Translationsperioden nicht bestimmen, da sie in einer anderen Größenordnung auftreten. Eine Translationsperiode ist die Hälfte einer Helixwindung. Nach diesem Abstand wiederholt sich der Brechungsindex senkrecht zur Helixachse. Analog zur Röntgenbeugung an den Netzebenen, die als Reflexionsvorgang beschrieben werden kann, kommt es in cholesterischen Phasen zu Überlagerungen von reflektierten Wellen. Man beobachtet eine sogenannte Selektivreflexion: Bei einer bestimmten Wellenlänge wird unpolarisiertes oder linear polarisiertes Licht, das entlang der Helixachse den CLC durchläuft, aufgespalten in eine links zirkular und eine rechts zirkular polarisierte Komponente. Je nach Händigkeit der cholesterischen Helix wird die eine Komponente total reflektiert, während die andere Komponente den Flüssigkristall ungehindert durchläuft. Die Reflexion findet im Gegensatz zur Reflexion an Glas- oder Metallflächen ohne Phasensprung statt: Eine Rechtshelix (d-Helix) reflektiert rechts zirkular polarisiertes Licht, eine Linkshelix (l-Helix) links zirkular polarisiertes.

Die Korrelation der Wellenlänge der Selektivreflexion  $\lambda_{SR}$  mit der Periodizität der cholesterischen Phase wird in Anlehnung an das Braggsche Gesetz von der de Vries-Theorie [45] beschrieben mit der Wulff-Braggschen Gleichung:

$$\lambda_{SR} = 2d\bar{n} \cdot \sin \phi \quad (27)$$

Dabei ist  $d$  die halbe Stapelhöhe ( $d = p/2$ ) und  $\bar{n}$  ein mittlerer Brechungsindex:

$$\bar{n} = \frac{1}{2}(n_e + n_o) \quad (28)$$

Der Einfallswinkel  $\phi$  wird zur Probenebene hin gemessen. Bei einem Einfall des Lichtes parallel zur Helixachse bei einer homöotropen Orientierung beträgt  $\phi=90^\circ$ , und Gleichung (27) vereinfacht sich zu:

$$\lambda_{SR} = \bar{n} \cdot p \quad (29)$$

Diese Reflexionsbande lässt sich als Pseudo-Absorption im Absorptionsspektrum der jeweiligen Substanz wiederfinden. Nimmt man die Spektren mit zirkular polarisiertem Licht unterschiedlicher Händigkeit auf, beobachtet man eine Art Zirkulardichroismus, der aber eben auf Reflexion beruht und nicht mit dem Zirkulardichroismus verwechselt werden darf, der auf der Absorption durch chirale Moleküle beruht.

#### 2.4.4 Optische Rotationsdispersion

Im Bereich einer Absorptionsbande wird die normale Rotationsdispersion eines chiralen Stoffes von der anomalen Rotationsdispersion überlagert. Auch cholesterische Mesophasen drehen, bedingt durch ihre helicale Überstruktur, linear polarisiertes Licht. Denn die Brechungsindices (und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeiten) für links und rechts zirkular polarisiertes Licht unterscheiden sich in der verdrehten Struktur voneinander. Ein anomales Verhalten findet man bei cholesterischen Phasen im Bereich der Selektivreflexion, die im Spektrum als Absorptionsbande in Erscheinung tritt.



Der Betrag der optischen Drehung in cholesterischen Phasen liegt um Größenordnungen höher als die Werte von chiralen Stoffen in Lösung und sogar höher als die Drehwerte von optisch aktiven Kristallen [46,47].

Aus der de Vries-Theorie leitet sich der Ausdruck für die optische Drehung  $\Phi$ , bezogen auf die Probendicke, her:

$$\Phi = \frac{-2\pi \cdot \alpha^2}{p \cdot 8\lambda'^2(1 - \lambda'^2)} \quad (30)$$

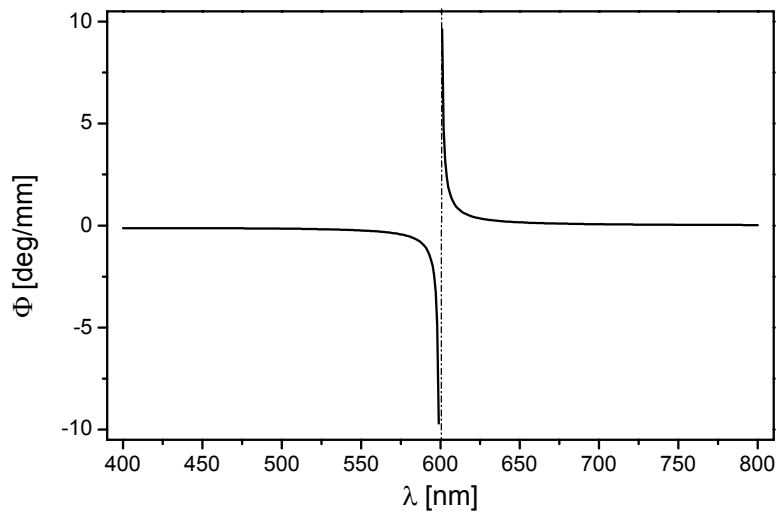
mit  $\lambda'$  als relativer Wellenlänge, bezogen auf die Selektivreflexion, und  $\alpha$  als relativer Doppelbrechung:

$$\lambda' = \lambda / \lambda_{SR} \quad (31)$$

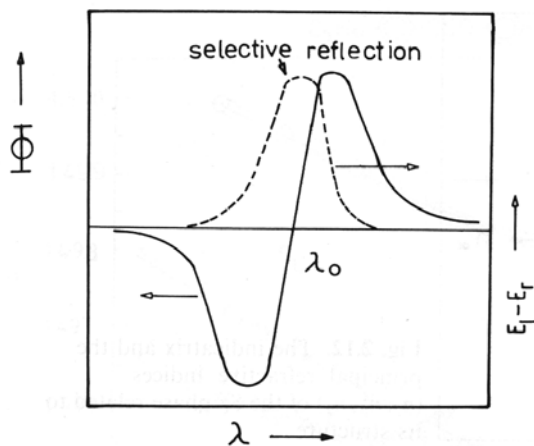
$$\alpha = \frac{\Delta n}{\bar{n}} = \frac{n_e - n_o}{\frac{1}{2}(n_e + n_o)} \quad (32)$$

Diese Gleichung stellt ein Analogon dar zur Drude-Gleichung für gelöste chirale Stoffe. Für  $\lambda \rightarrow \lambda_{SR}$  geht  $\Phi$  gegen unendlich. Bei der Wellenlänge der Selektivreflexion ist Gleichung (30) nicht definiert. Dort wechselt sie ihr Vorzeichen (Abbildung 2.12). Die tatsächlich gemessenen ORD-Kurven weisen eine Dämpfung auf (Abbildung 2.13). Sie besitzen einen Nulldurchgang an der Wellenlänge der Selektivreflexion. Für den Grenzfall  $\lambda' \ll 1$  reduziert sich Gleichung (30) zu

$$\Phi = -\frac{2\pi}{p} \cdot \frac{\alpha^2}{8\lambda'^2} \quad (33)$$



**Abb. 2.12** Theoretischer Verlauf einer ORD-Kurve nach Gleichung (30)



**Abb. 2.13** Schema einer realen ORD- und CD-Kurve

Die Händigkeit der cholesterischen Struktur lässt sich nicht nur anhand der Selektivreflexion erkennen, sondern auch durch die ORD für den Fall  $\lambda < \lambda_{SR}$ : Ist  $\Phi$  in diesem Bereich negativ, liegt eine Linksschraubenstruktur vor. Denn in diesem Fall ist die Stapelhöhe  $p$  ebenfalls negativ, weil alle anderen Parameter in Gleichung (30) nur positiv sein können.

### 2.4.5 Theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften cholesterischer Phasen

Zum Verständnis der optischen Eigenschaften von cholesterischen Phasen haben die grundlegenden Arbeiten von Oseen [48] und de Vries [45] erheblich beigetragen. Oseen beschreibt eine perfekt geordnete cholesterische Phase durch eine kontinuierliche, helicale Anordnung anisotroper Schichten, welche eine bestimmte Doppelbrechung aufweisen. De Vries greift diese Idee auf und betrachtet die Reflexion des einfallenden Lichtes an diesen Schichten. Dazu wendet er die Maxwell'schen Gleichungen auf die Anordnung der doppelbrechenden Schichten an. Neben dem ortsfesten Koordinatensystem  $xyz$ , dessen  $x$ - und  $y$ -Achsen entlang der dielektrischen Achsen der ersten Schicht liegen, führte er ein zweites, rotierendes Koordinatensystem  $\xi\eta z$  ein. Die gemeinsame  $z$ -Achse verläuft in Richtung der Helixachse, die anderen beiden Achsen stehen senkrecht auf ihr. Von Schicht zu Schicht rotiert das  $\xi\eta z$ -System um den Winkel  $\phi = 2\pi z/p$  und beschreibt so die verdrehte Struktur. De Vries geht von den allgemeinen Differentialgleichungen für eine Welle in Richtung der  $z$ -Achse aus:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_x}{\partial t^2} = \frac{\partial E_x}{\partial z^2}, \quad \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_y}{\partial t^2} = \frac{\partial E_y}{\partial z^2}, \quad D_z = 0 \quad (34)$$

Im  $\xi\eta z$ -System gilt:

$$D_\xi = \varepsilon_1 E_\xi, \quad D_\eta = \varepsilon_2 E_\eta$$

Durch eine Koordinatentransformation erhält man aus (34):

$$\frac{\varepsilon_1}{c^2} \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E_\xi}{\partial z^2} - \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\eta}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\xi \quad (35)$$

$$\frac{\varepsilon_2}{c^2} \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 E_\eta}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{p} \frac{\partial E_\xi}{\partial z} - \frac{4\pi^2}{p^2} E_\eta \quad (36)$$

Als allgemeine Lösung setzt man an:

$$E_{\xi} = A \cdot \exp\left(2\pi i \cdot \left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda}\right)\right) \quad (37)$$

$$E_{\eta} = iB \cdot \exp\left(2\pi i \cdot \left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda}\right)\right) \quad (38)$$

Dies ist eine elliptisch polarisierte Welle im  $\xi\eta z$ -System. Die Größe  $m$  ist in diesem Fall eine Art Brechungsindex. Setzt man die allgemeinen Lösungen in (35) und (36) ein, erhält man für die Faktoren  $A$  und  $B$  dadurch folgende Beziehungen:

$$A \frac{\varepsilon_1}{\lambda^2} = A \frac{m^2}{\lambda^2} + 2B \frac{m}{\lambda p} + \frac{A}{p^2} \quad (39)$$

$$B \frac{\varepsilon_1}{\lambda^2} = B \frac{m^2}{\lambda^2} + 2A \frac{m}{\lambda p} + \frac{B}{p^2} \quad (40)$$

Die Größen  $m$  und  $\lambda$  drückt man in ihrer reduzierten Form aus:

$$\lambda' = \frac{\lambda}{\bar{n}p} \quad (41)$$

$$m' = \frac{m}{\bar{n}} \quad (42)$$

Es ergeben sich zwei verschiedene Werte für den reduzierten „Brechungsindex“ und damit auch zwei Elliptizitäten:

$$f_{1,2} \equiv \frac{B}{A} = \frac{1 - \alpha - m_{1,2}'^2 - \lambda'^2}{2m_{1,2}'\lambda'} \quad (43)$$

Entsprechend den beiden Lösungen existieren zwei elliptisch polarisierte Wellen im  $\xi\eta z$ -System. Man kann nun verschiedene Grenzfälle diskutieren und findet dabei als

Kernaussagen die tatsächlichen Beobachtungen an cholesterischen Phasen bestätigt: In einem Bereich um  $\lambda'$  herum tritt Totalreflexion von zirkular polarisiertem Licht auf. Unpolarisiertes oder linear polarisiertes Licht wird wegen der beiden Brechungsindices  $m'_{1,2}$  in zwei entgegengesetzt elliptisch polarisierte Wellen aufgespalten. Außerhalb des Bereichs der Selektivreflexion tritt optische Rotationsdispersion mit extrem hohen Werten auf. Als Ausdruck für die optische Rotation lässt sich Gleichung (30) (siehe oben) herleiten:

$$\Phi = \frac{-2\pi \cdot \alpha^2}{p \cdot 8\lambda'^2(1 - \lambda'^2)} \quad (30)$$

Alle optischen Eigenschaften cholesterischer Phasen lassen sich nach de Vries demnach alleine aus den Größen der Ganghöhe  $p$  und der relativen Doppelbrechung  $\alpha$  herleiten.

## 2.5 Zirkular polarisierte Emission

### 2.5.1 Konzepte der zirkular polarisierten Emission

Eine zirkularpolarisierte Emission (circularly polarized emission, CPE) wird dann beobachtet, wenn ein lumineszierendes System Licht emittiert, bei dem eine zirkulare Komponente die andere überwiegt. Als Maß für diesen Effekt dient der Dissymmetriefaktor  $g_e$ :

$$g_e = \frac{\Delta I(\lambda)}{I(\lambda)} = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)} \quad (44)$$

$I_L$  und  $I_R$  stehen für die Intensitäten der links- und rechtshändigen Komponenten des emittierten Lichtes. Für vollkommen zirkular polarisiertes Licht nimmt  $g_e$  den Wert  $-2$  oder  $+2$  an, für unpolarisiertes oder auch linear polarisiertes Licht ist  $g_e=0$ . Erstmals wurde eine CPE von Samoilov an Kristallen aus Natriumuranylacetat beobachtet [49]. Diesen Kristallen fehlt ein Inversionszentrum (kubisches Kristallsystem  $P2_13$ ). Darin begründet sich ihre optische Aktivität.

In isotroper Lösung können nur chirale Moleküle zirkular polarisiert emittieren [50,51]. Die Polarisationsgrade liegen hier im Bereich von wenigen Prozenten. Um auch von achiralen

Molekülen eine zirkular polarisierte Emission zu erhalten, muss man sie in eine chirale Umgebung bringen. So konnte eine CPE auch an achiralen Farbstoffen nachgewiesen werden, die durch kovalente Bindungen an helicoidale Makromoleküle gebunden sind [52]. Die Emissionszentren folgen der helicalen Anordnung. Da die Polymerstränge in diesem Fall aber isotrop verteilt sind, ist auch hier nur ein geringer Polarisationsgrad zu erzielen.

Eine supramolekulare Organisation der Emitter, beispielsweise durch Aggregation, kann ihre optische Aktivität erhöhen. Solche Aggregate lassen sich aus Lösung auch in feste Filme transformieren. Dieses Phänomen wurde beispielsweise an Polymeren ausgenutzt, die sich als Emissionsschichten in PLEDs bereits bewährt haben [53]. Solche konjugierten Polymere wurden mit chiralen Seitenketten versehen, um so eine Zirkularpolarisation zu induzieren. Dieses Konzept wurde vor allem in zwei Arbeitsgruppen verwirklicht: Meijer und Mitarbeiter [54-58] arbeiteten an chiral substituierten Polythiophenen, PPV und Poly(thienylenvinyl). An anderen konjugierten Systemen, beispielsweise Polyfluorenen, konnten Scherf und Mitarbeiter [59-63] eine Zirkularpolarisation nachweisen.

Eine helicale Kettenkonformation kann erreicht werden, indem man die Konjugation und damit die Steifigkeit der Ketten reduziert [64].

Für manche dieser konjugierten oder teilkonjugierten Systeme wurden flüssigkristalline Phasen nachgewiesen. Ein anderer Ansatz zur Erzeugung zirkular polarisierter Emission ist daher, achirale Fluoreszenzfarbstoffe in niedermolekulare Flüssigkristalle einzubetten.

### 2.5.2 Fluoreszenzfarbstoffe in cholesterischen Phasen

Als Matrix werden entweder flüssige LC-Phasen oder auch Glasbildner verwendet. Diese Mischsysteme werden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften in drei verschiedene Klassen unterteilt, je nach relativer Lage der Fluoreszenzwellenlänge ( $\lambda_F$ ) des Farbstoffes zur Lage der Selektivreflexion des jeweiligen Flüssigkristalls ( $\lambda_{SR}$ ):

- $\lambda_F \ll \lambda_{SR}$  (Maugin-Limit)
- $\lambda_F \approx \lambda_{SR}$  (Resonanz-Regime)
- $\lambda_F \gg \lambda_{SR}$

### **CPE im Maugin-Limit**

Mit dem ersten Fall, der CPE im Maugin-Limit, haben sich Stegemeyer und Mitarbeiter intensiv beschäftigt [65-68]. Sie benutzten als flüssigkristalline Phase eine kompensierbare Mischung aus Cholesterylchlorid und Cholesterylnonanoat. Bei einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Kompensationstemperatur  $T_n$ , bildet diese Mischung eine nematische Phase ( $p=\infty$ ). Unterhalb von  $T_n$  liegt eine l-Helix vor, oberhalb eine d-Helix. Über den Guest-Host-Effekt folgen die eingelagerten Farbstoffmoleküle der chiralen Überstruktur. Ein induzierter Cotton-Effekt [69] bei der Absorptionsbande des Farbstoffes konnte nachgewiesen werden. Der Polarisationsgrad  $g_e$  ändert bei  $T_n$  sein Vorzeichen. Es konnte gezeigt werden, dass  $g_e$  außer vom Helixdrehsinn auch von der Lage des Übergangsdipolmomentes der Emission relativ zur Moleküllängsachse bzw. zum Direktor einer quasinematischen Schicht bestimmt wird. Deutlich langgestreckte Moleküle erzielen höhere Polarisationsgrade als weniger formanisotrope Moleküle. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Molekülform zeigt, dass die helicale Ausrichtung der Farbstoffmoleküle zusammen mit der cholesterischen Struktur entscheidend für das Auftreten einer Zirkularpolarisation ist. Stegemeyer und Mitarbeiter deuten die CPE als Resultat eines Ensembles aus im Raum helical angeordneten fluoreszierenden Molekülen. Eine chirale Verzerrung der achiralen Farbstoffe in der chiralen LC-Phase kann die hohen Werte von  $g_e$  nicht erklären. Entstände die Zirkularpolarisation durch solch einen Mechanismus, sollten die Polarisationsgrade in der Größenordnung liegen, die bei chiralen Farbstoffen in isotroper Lösung gefunden worden sind.

Diese Aussagen wurden durch ein theoretisches Modell untermauert, das auf der de Vriesschen Theorie basiert. Hergeleitet wurde es für den Fall  $\lambda_F \ll \lambda_{SR}$  und nur für Lichtwellen, die parallel zur Helixachse verlaufen. Eine planare Welle, die entlang dieser Richtung eine cholesterische Phase durchläuft, spaltet auf in zwei elliptisch polarisierte Teilwellen mit entgegengesetzter Umlaufrichtung. Dasselbe geschieht, wenn die Welle von einem fluoreszierenden Gastmolekül in der cholesterischen Matrix emittiert wird. Die Intensitäten  $I_L$  und  $I_R$  der zirkular polarisierten Komponenten lassen sich berechnen aus den Amplitudenquadraten der gegenläufig rotierenden Moden, aufsummiert über alle quasinematischen Schichten. Da das spontan emittierte Fluoreszenzlicht nicht kohärent ist, muss über alle Phasen gemittelt werden. Die Lösung kann nicht in geschlossener Form erhalten werden, aber für bestimmte Grenzfälle erhalten die Autoren Ausdrücke für  $g_e$  in Abhängigkeit von der Helixhöhe.

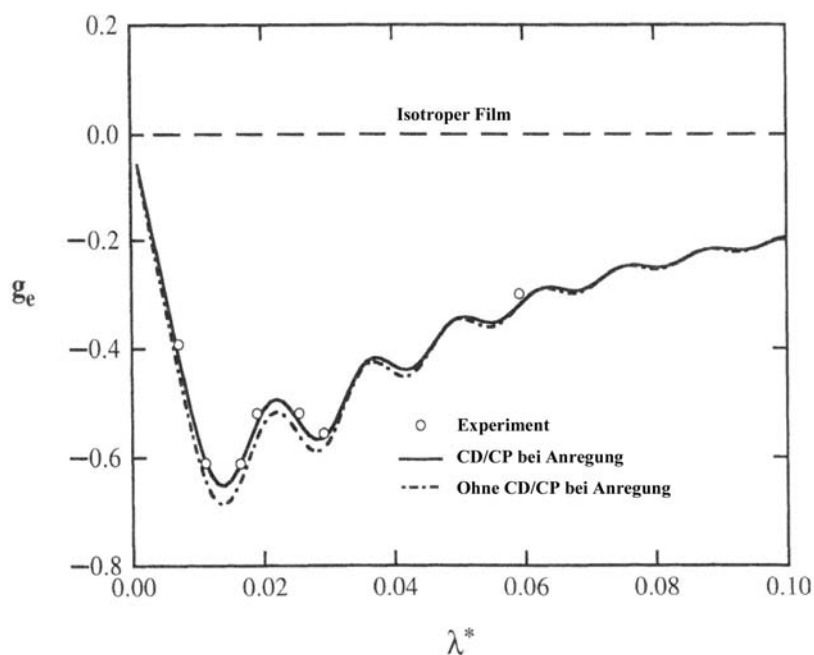
Das Modell sagt aus, dass allein aufgrund einer helixartigen Anordnung achiraler, fluoreszenzfähiger Chromophore in cholesterischen Phasen eine CPE auftreten sollte. Der

Polarisationsgrad ist abhängig von der Pitchhöhe:  $g_e$  ist für kleine Werte von  $p$  der Ganghöhe direkt proportional. Für große Ganghöhen ist  $g_e$  umgekehrt proportional zu  $p$ .

Das Modell wurde unter anderem dazu benutzt, um die Exciplexbildung in cholesterischen Phasen zu untersuchen.

Eine andere Theorie für den Fall, dass die Fluoreszenzwellenlänge außerhalb des Bereichs der Selektivreflexion liegt, wurde von S.H. Chen entwickelt [70,71]. Im Gegensatz zur Theorie von Stegemeyer et al. wird die Absorption hierbei nicht als isotrop angesehen, d.h. der Zirkulardichroismus wird nicht vernachlässigt. Außerdem soll die Schichtdicke als zusätzlicher Parameter in die Berechnungen eingehen.

Die Theorie basiert auf dem Modell von Good und Karali. Zirkulardichroismus und Zirkularpolarisation werden durch einen komplexen Brechungsindex beschrieben. Betrachtet werden wiederum einzelne quasinematische Schichten, in welche die Farbstoffmoleküle sich einlagern. Eine beliebige Schicht irgendwo im Film wird herausgegriffen. Auf dem Weg des anregenden Lichtstrahls tritt dessen anisotrope Absorption und Zirkularpolarisation ein. An der Stelle der betrachteten Schicht wird der Strahl absorbiert. Das Fluoreszenzlicht wird wegen der Parallelanordnung der Emitter linear polarisiert abgestrahlt. Er wandert durch den restlichen Film und wird auf seinem Weg zirkular polarisiert.



**Abb. 2.14** Verlauf des Polarisationsgrade  $g_e$  mit der relativen Wellenlänge  $\lambda^*$



Das Modell sagt hohe Polarisationsgrade voraus für den Fall  $\lambda^* \ll 1$  ( $\lambda^* \equiv \lambda_F / \lambda_{SR}$ , Abbildung 2.14). Für Systeme mit großer Pitchhöhe ( $\mu\text{m}$ ) konnte die Theorie durch experimentelle Wert verifiziert werden. Im Resonanz-Regime kann sie die experimentellen Befunde nicht beschreiben.

### **CPE im Resonanzregime**

S.H. Chen untersuchte auch cholesterische Systeme, deren Selektivreflexion im Bereich der Fluoreszenz eines eingemischten Farbstoffes lag [72,73]. Hier waren die erhaltenen CPE-Spektren nicht mehr mit der aufgestellten Theorie zu deuten. Am Maximum der Emission verhielt sich das System wie erwartet: Diejenige Händigkeit wurde unterdrückt, die bei einem auftreffenden Strahl reflektiert wird (links zirkular polarisiertes Licht bei einer l-Helix, rechts zirkular polarisiertes bei einer d-Helix). An den Rändern des reflektierenden Bereiches aber kehrte sich das Vorzeichen der Zirkularpolarisation um. So lassen sich, wenn man im Resonanzfall nur den schmalen Bereich in der Mitte des Fluoreszenzpeaks betrachtet, recht hohe Polarisationsgrade erzielen. Für Anwendungen aber, beispielsweise zirkular polarisiert emittierende OLEDs, werden diese Werte durch die Umkehr von  $g_e$  an den Peakrändern verringert.

Mit den herkömmlichen Theorien lässt sich dieses außergewöhnliche Verhalten nicht erklären. Ein Ansatz, welcher der Bändertheorie der Halbleiter entlehnt wurde, erweist sich als hilfreich. Man betrachtet eine cholesterische Phase in diesem Fall als einen eindimensionalen photonischen Kristall, der durch Selbstorganisation entstanden ist. In einem solchen photonischen Kristall wird der Brechungsindex des dielektrischen Materials periodisch moduliert. Die Periodizität liegt im Bereich optischer Wellenlängen. Bei einem ausreichend hohen Kontrast des Brechungsindex kann eine photonische Bandlücke gebildet werden, analog zu den elektronischen Bandstrukturen in den atomaren Kristallen anorganischer Halbleiter. Für einen bestimmten Frequenzbereich ist die Ausbreitung von Lichtwellen im photonischen Kristall verboten. In einem cholesterischen Flüssigkristall findet die periodische Modulation des Brechungsindex in nur einer Richtung entlang der Helixachse statt. Der Wellenlängenbereich, in dem das Licht sich nicht fortpflanzen kann, das sogenannte Stopband, kann als eindimensionale Quasi-Bandlücke angesehen werden. Das Stopband ist eine andere Beschreibung der Selektivreflexion. Das Besondere an cholesterischen Phasen ist,

dass aufgrund der chiralen Modulation des Brechungsindex die Lichtmoden elliptisch polarisiert sind. Das Stopband unterscheidet zwischen den beiden Händigkeiten.

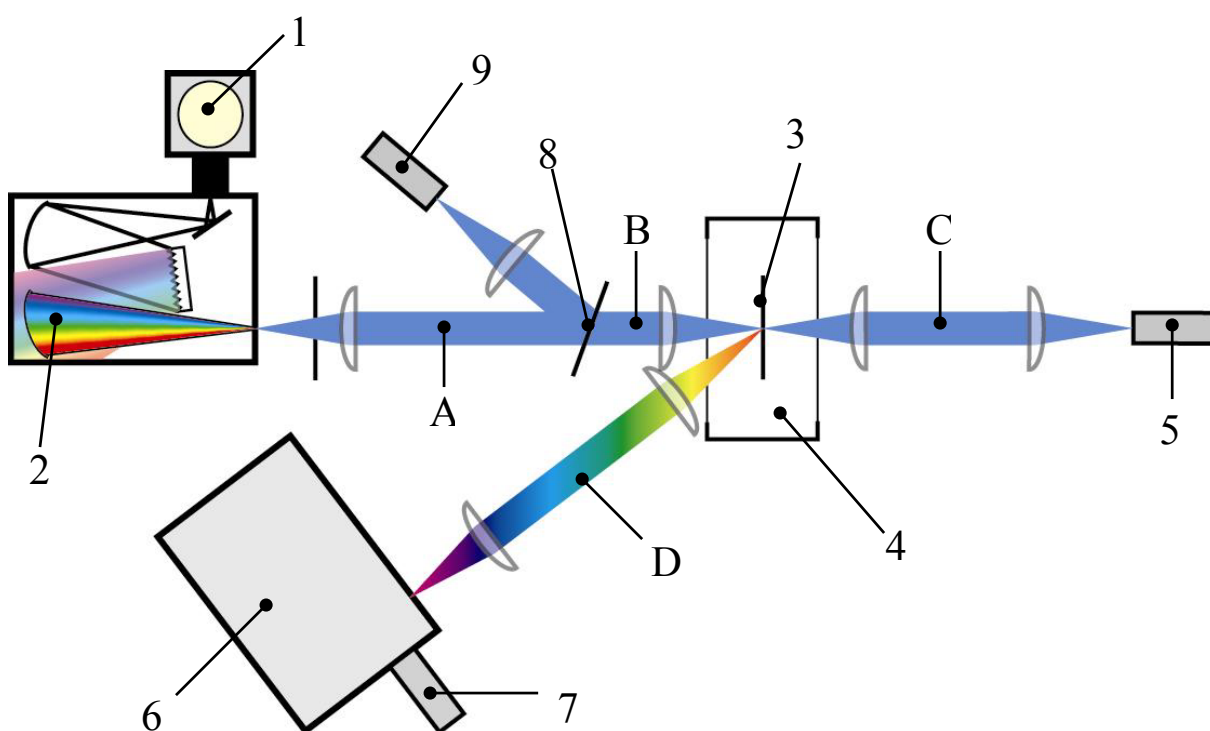
Bringt man nun einen Fluoreszenzfarbstoff in die cholesterische Struktur ein, nimmt die Bandstruktur Einfluss auf das Emissionsspektrum: In der Bandlücke ist das Licht jener Händigkeit unterdrückt, welche im Falle eines von außen einfallenden Lichtstrahles reflektiert wird [74,75]. Eine Ausrichtung der Emitter über den Guest-Host-Effekt ist nicht nötig. Auch wenn sie vollkommen isotrop verteilt sind, wird trotzdem zirkular polarisiertes Licht emittiert. Die Umkehr der Zirkularpolarisation an den Bandkanten kann man erklären mit dem Verlauf der Zustandsdichte (density of states, DOS) an den Rändern eines eindimensionalen Stopbandes. Dort steigt die DOS-Kurve für zirkular polarisiertes Licht derselben Händigkeit wie die der cholesterischen Struktur stark an. Laut Fermi's Goldener Regel wird der Fluoreszenzfarbstoff in diesem Spektralbereich zirkular polarisiertes Licht emittieren, welches dieselbe Händigkeit besitzt wie die cholesterische Helix. Da die Situation innerhalb des Stopbandes genau umgekehrt ist, kommt es zum Vorzeichenwechsel an den Bandkanten.

Diese Eigenschaft macht cholesterische Phasen, denen ein Fluoreszenzfarbstoff eingemischt ist, attraktiv als Resonator für spiegellose Laser mit einer niedrigen Pumpschwelle [76-79]. Wegen der hohen Dichte der Zustände an den Bandkanten geht die Gruppengeschwindigkeit des Fluoreszenzlichtes dort gegen Null. Die daraus resultierenden langen Lebensdauern begünstigen eine stimulierte Emission. Laser-Aktivität wurde für cholesterische Phasen vorhergesagt und auch gefunden. Gleiches gilt für chiral smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle [80]. Durch ihre helicale Struktur zeigen sie ebenso eine Selektivreflexion und zusammen mit eingemischten Fluoreszenzfarbstoffen eine Laser-Emission an den Bandkanten.

## 3 Geräte und Methoden

### 3.1 Spektroskopie

Es wurde ein universell einsetzbarer Spektrometeraufbau verwendet, der von Dipl.-Phys. Armin Bayer entworfen und realisiert worden war. In diesem Aufbau lassen sich Lösungen und Filme hinsichtlich ihres spektroskopischen Verhaltens untersuchen. Es können Reflexions-, Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren aufgenommen werden. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.



**Abb. 3.1** Schema des Spektrometeraufbaus

Die Bedienung des Aufbaus erfolgt über einen Computer, der an ein Schnittstellengerät (NCL, Acton Research) angeschlossen ist. Diese Schnittstelle übernimmt den Austausch aller Daten zwischen dem Rechner auf der einen Seite und den Monochromatoren und Detektoren auf der anderen. Als Steuersoftware wird das Programm SpectraSense 4.1.9 der Firma Acton Research verwendet.

Als Anregungsquelle dient eine Xenonbogenlampe (XBO, Fa. Perkin Elmer) (1). Das Lampenlicht wird in einem Monochromator (2) spektral zerlegt. Es stehen drei verschiedene Reflexions-Blaze-Gitter zur Verfügung, die sich durch ihre spektralen Einsatzbereich und Auflö-

sung unterscheiden. Die Breite des Ein- und Austrittsspalts am Monochromator lässt sich manuell einstellen. Durch einen breiteren Spalt kann man die Anregungsintensität erhöhen, allerdings auf Kosten der Auflösung. Die Standardeinstellung betrug 0,75 mm, für Emissionsmessungen wurde eine Spaltbreite von 1,5 mm gewählt, um eine möglichst hohe Fluoreszenzintensität zu erreichen. Eine geringe spektrale Breite des Anregungslichtes ist bei den breiten Absorptionsbanden sowieso nicht wünschenswert.

Das monochromatisierte Licht, das in einem gewissen Raumkegel den Austrittsspalt verlässt, wird durch eine Linse parallelisiert. Eine zweite Linse fokussiert den Anregungsstrahl auf die Probe (3). Als Probenkammer kann entweder ein evakuierbarer Kryostat (4) eingesetzt werden (für oxidationsempfindliche Proben oder temperaturabhängige Messungen), der mit Haltern für Küvetten, Filme oder LEDs ausgestattet werden kann. Alternativ steht ein einfacher Probenhalter zur Verfügung, der sich in seiner Halterung um seine vertikale Achse drehen lässt. Eine Winkelskala erlaubt es, einen definierten Probenwinkel einzustellen. Der Probenwinkel soll hier definiert werden als Winkel, den die Probennormale mit der Richtung des Anregungsstrahlenganges einschließt.

Hinter der Probe sammelt eine dritte Linse das transmittierte Licht wieder ein und parallelisiert es. Eine vierte Linse bildet es ab auf den Photomultiplier Ch1 (5), der das registrierte Signal an die Schnittstelleneinheit weitergibt.

Das Fluoreszenzlicht wird in einem Winkel von  $27^\circ$  zur Anregungsrichtung detektiert. Zwei Sammellinsen sorgen dafür, dass das Licht zu einem Strahl parallelisiert und dann auf den Eingangsspalt des zweiten Monochromators (6) abgebildet wird. Dieser Monochromator ist baugleich zum Anregungsmonochromator, wurde jedoch mit anderen Gittern ausgestattet. Als Detektor Ch2 wurde ein Photoncounter (7) eingesetzt, der von der Schnittstelleneinheit ausgelesen wird.

In die Abschnitte, wo der Strahl parallelisiert vorliegt (A,B,C,D), lassen sich weitere optische Elemente einfügen, beispielsweise Filter, Depolarisatoren, Linear- und Zirkularpolarisatoren oder Analysatoren. Zwischen den ersten beiden Linsen koppelt ein leicht schräg im Strahl stehendes Quarzfenster (8) den Referenzstrahl aus, der von einem zweiten Photomultiplier Ch3 (9) detektiert wird. Er dient dazu, das gemessene Signal auf die Anregungsintensität der Lampe bei der jeweiligen Wellenlänge zu normieren.

### **Absorptionsmessungen**

Der Aufbau kann als Ein- oder Zweistrahl-Absorptionsspektrometer betrieben werden. Im ersten Fall nimmt man eine Nulllinie auf ( $I_0/I_{\text{Referenzdetektor}}$ ) mit dem jeweiligen Substrat oder der lösungsmittelgefüllten Küvette an Stelle der Probe. Dann wird die Probe eingesetzt und das Spektrum ( $I/I_{\text{Referenzdetektor}}$ ) aufgenommen. Aus beiden Kurven errechnet sich die Absorption.

Für den Zweistrahlbetrieb wird zuerst ein Hintergrundspektrum ohne Probe oder Referenzprobe aufgenommen und dann das Spektrum mit Probe und Referenzprobe. Letztere kann man auf einem Halter direkt vor dem Referenzdetektor positionieren.

### **Emissionsmessungen**

Man regt bei einer festen Wellenlänge an und detektiert das Emissionslicht spektral aufgelöst, wobei auf die Anregungsintensität normiert wird. Eine Korrektur der Rohspektren, welche die Dispersion der Bauelemente im Strahlengang berücksichtigt, kann über einen Streustandard oder über eine Reihe von Fluoreszenzstandards erfolgen.

### **Weitere Spektrometer**

Für Standardmessungen an Lösungen und Filmen standen zwei weitere Geräte zur Verfügung. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren im UV/VIS/NIR-Bereich wurde das Zweistrahlspektrometer Lambda9 (Perkin Elmer) benutzt. Hier konnten auch polarisationsabhängige Messungen durchgeführt werden. Es war zur Messung eines Lineardichroismus mit zwei Depolarisatoren und einem einsetzbaren Polarisatorenpaar ausgestattet [1]. Mit einem zusätzlichen Linearpolarisator konnten auch ORD-Kurven aufgenommen werden.

Als Fluoreszenzspektrometer stand ein RF-1502 (Shimadzu) mit modifiziertem Probenraum zur Verfügung [1].

## 3.2 Spektroskopie mit polarisiertem Licht

In den verschiedenen parallelen Strahlabschnitten können flexibel verschiedene polarisations-optische Elemente (Depolarisator, Linearpolarisator, Verzögerungsplatten) eingesetzt werden, um so unterschiedlichen Fragestellungen nachzugehen. Die Polarisations-elemente sind im einzelnen:

### Linearpolarisator

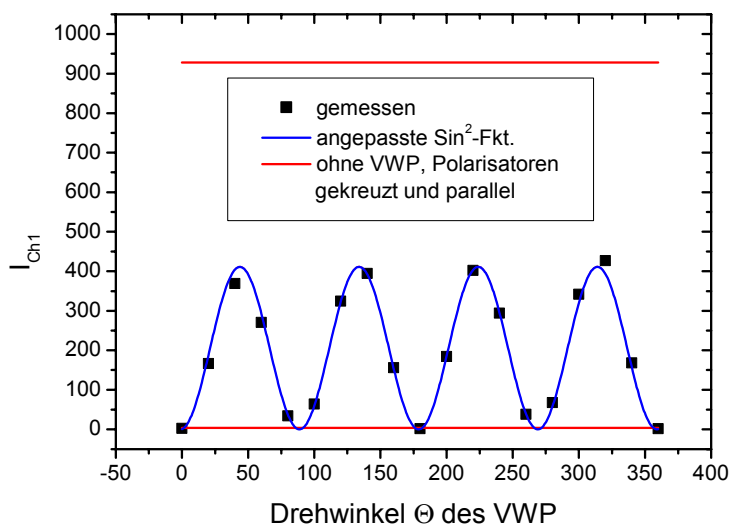
Es wurde ein Glan-Taylor-Polarisator aus künstlichem UV-Quarz verwendet. Zwei Prismen werden so zusammengesetzt, dass der ordentliche Strahl an der Grenzfläche total reflektiert wird, der außerordentliche Strahl aber durchgelassen wird. Der ordentliche Strahl wird von einer schwarzen Beschichtung am Rand absorbiert [2].

### Viertelwellenplatten (VWP)

Mit einer VWP lässt sich linear polarisiertes Licht in elliptisch oder zirkular polarisiertes umwandeln und umgekehrt. Sie lässt sich in Verbindung mit einem Linearpolarisator also entweder als Zirkularpolarisator oder –analysator einsetzen. Eine Verzögerungsplatte besteht aus einem anisotropen Material, das parallel zur optischen Achse geschnitten wurde. Die Richtung der optischen Achse und die Richtung senkrecht dazu in der Plattenebene werden als schnelle und langsame Achse bezeichnet (je nach dem Vorzeichen der Doppelbrechung). Ein Lichtstrahl, der solch ein Medium durchläuft, wird in einen ordentlichen und außerordentlichen Strahl mit gleicher Ausbreitungsrichtung aufgespalten. Durch die Doppelbrechung der Platte kommt es zu einem Gangunterschied zwischen beiden Komponenten, der bei einem gegebenen Material nur von der Dicke der Schicht abhängig ist. Bei einer VWP ist das genau  $\Gamma = \lambda/4$ . Das Amplitudenverhältnis beider Teilstrahlen lässt sich durch Drehen der Platte einstellen. Steht die Vorzugsachse der VWP in einem Winkel von  $\pm 45^\circ$  zur Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes, sind beide Amplituden gleich groß. Es entsteht dann zirkular polarisiertes Licht. Parallele Orientierung der Vorzugsachsen zur Polarisationsrichtung belassen das Licht linear polarisiert.

Die Vorzugsachsen wurden gefunden, indem die VWP zwischen zwei gekreuzte Linearpolarisatoren in den Anregungsstrahlengang gesetzt wurde. Der erste Polarisator stand im Teilstrahl B, der zweite zusammen mit der VWP im Teilstrahl C. Die VWP wurde nun in Schritten von

jeweils  $20^\circ$  einmal um  $360^\circ$  rotiert. Bei jedem Winkelschritt wurde die Intensität am Detektor Ch1 im Spektralbereich zwischen 400 und 450 nm aufgenommen und gemittelt. Aufgetragen gegen den Drehwinkel sollte sich eine Kurve ergeben mit vier Maxima dort, wo die Vorzugsachsen in  $45^\circ$ -Stellung zu den gekreuzten Polarisatoren stehen. Nach den Messungen wurde der Depolarisator aus dem Strahlengang entfernt, und das Intensitätsverhältnis wurde einmal mit gekreuzten Polarisatoren und einmal mit parallelen Polarisatoren aufgenommen (Polarisator im Teilstrahl C wurde gedreht). Die Intensität sollte im ersten Fall null betragen und bei parallelen Polarisatoren ungefähr das Doppelte des Maximalwertes der winkelabhängigen Intensitätskurve. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.2 dargestellt.



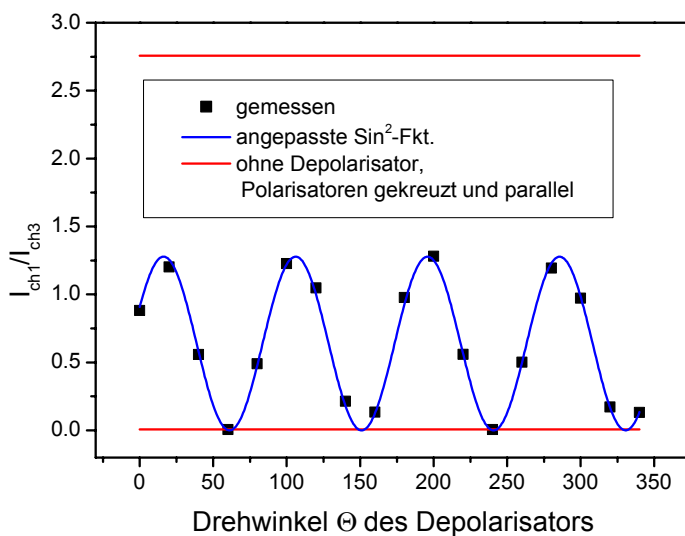
**Abb. 3.2** Intensitätskurve eines Aufbaus aus Linearpolarisator, Viertelwellenplatte und Linearanalysator zur Bestimmung der Vorzugsachsen der VWP

Es wurde eine  $\sin^2$ -Funktion angepasst. Die Achsen der VWP liegen tatsächlich bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  auf der Skala der Halterung. Der Wert bei parallelen Polarisatoren ohne VWP ist etwas mehr als doppelt so groß wie der Maximalwert der Kurve. Die geringe Diskrepanz könnte auf Reflexions- und/oder Transmissionsverluste der optischen Elemente zurückzuführen sein.

### Depolarisator

Das Anregungslicht ist durch das Monochromatorgitter teilweise linear polarisiert. Regt man eine Probe in einem isotropen Medium mit linear polarisiertem Licht an, so ist – je nach den

Relaxationsvorgängen im angeregten Zustand – auch die Emission zu einem gewissen Grade linear polarisiert [3,4]. Denn teilpolarisiertes Anregungslicht würde zu einer selektiven Anregung führen. Man erhielte dann die Emission einer nicht isotropen Verteilung von angeregten Molekülen. Aus diesem Grund wurde ein Pseudo-Depolarisator (Lyot-Typ) verwendet, der aus den linear polarisierten Anteilen eine statistische Gleichverteilung von Polarisationsrichtungen und Phasenlagen schafft. Dies ist immer nur näherungsweise möglich. Die Wirkung und Vorzugsrichtung des Depolarisators wurden überprüft wie im Fall der VWP, indem man ihn zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren platzierte. Der erste Polarisator stand im Teilstrahl A, der zweite im Teilstrahl C, der Depolarisator im Teilstrahl B. In 20°-Schritten das Verhältnis  $I_{\text{ch1}}/I_{\text{ch3}}$  im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm aufgenommen und über diesen Spektralbereich gemittelt. Bei den Winkelpositionen seiner maximalen Wirksamkeit sollten die Werte am größten sein. Nach den Messungen wurde der Depolarisator aus dem Strahlengang entfernt, und das Intensitätsverhältnis wurde mit gekreuzten Polarisatoren und mit parallelen Polarisatoren aufgenommen (Polarisator im Teilstrahl C wurde gedreht). Die gemittelten Intensitätsverhältnisse wurden als Funktion des Drehwinkels aufgetragen. Eine  $\sin^2$ -Funktion wurde angepasst (Abbildung 3.3).



**Abb. 3.3** Depolarisationsvermögen in Abhängigkeit vom Drehwinkel.

Die Maxima der angepassten Funktion lagen bei 16, 106, 196 und 286°. Daher wurde der Depolarisator auf 16° eingestellt. Der Maximalwert  $I_{\text{ch1}}/I_{\text{ch3}}$  der  $\sin^2$ -Kurve beträgt 1,278. Der entsprechende Wert für parallele Polarisatoren ohne Depolarisator dazwischen wird zu 2,756 bestimmt. Theoretisch, wenn der Depolarisator hundertprozentig funktioniert, sollte dieser



Wert doppelt so groß sein wie der Maximalwert der Depolarisatorkurve. Das ist auch tatsächlich der Fall.

Diese polarisationsoptischen Elemente lassen sich auf verschiedene Weise in den Spektroskopieaufbau integrieren, um bestimmten Fragestellungen nachzugehen:

### **Zirkulardichroismus**

Auf diese Weise kann die Händigkeit der cholesterischen Phase bestimmt werden. Es werden Absorptionsspektren mit zirkular polarisiertem Licht aufgenommen. Die Selektivreflexion erscheint als Pseudo-Absorption in derjenigen Händigkeit des Lichtes, die mit dem Helixdrehsinn der cholesterischen Phase übereinstimmt. Dazu wird die Kombination aus zuerst dem Linearpolarisator und dann der VWP in den Teilstrahlengang B gestellt. Mit der Orientierung der schnellen Achse in  $\pm 45^\circ$  zur Polarisatorachse erzeugt man das zirkular polarisierte Licht beider Händigkeiten.

### **Optische Rotationsdispersion**

Es wurde eine Linearpolarisator in Teilstrahlengang B und ein zweiter gekreuzt dazu in Teilstrahlengang C gestellt. Dann wurde die Probe eingebracht. Der Monochromator wurde schrittweise um einen gewissen Wellenlängenbetrag weitergefahren. Bei jeder Wellenlänge wurde die Intensität am Detektor Ch1 auf das Minimum abgeglichen. Der dazugehörige Drehwinkel wurde notiert.

### **Linearpolarisation der Fluoreszenz**

Es sollte auch überprüft werden, inwieweit die Proben einen linear polarisierten Anteil emittieren. Dazu wurde der Depolarisator im Teilstrahlengang B vor die Probe gestellt. Im Teilstrahlengang D befand sich ein Linearpolarisator, der in Schritten von  $15^\circ$  gedreht wurde. In jeder Stellung wurde die Intensität in einem engen Bereich um das Emissionsmaximum herum registriert. Berücksichtigt werden musste die Polarisationsabhängigkeit der Detektionsein-

heit, die vor allem durch das Beugungsgitter des Emissionsmonochromators hervorgerufen wird. Daher wurde zuerst eine isotrope Probe vermessen, nämlich ein PMMA-Film, der 0,2 w% des Fluoreszenzfarbstoffes DANS enthält. Auf diese Weise wurde die Gitteranisotropie abgebildet. Für die Messung an den LC-Phasen wurde jeder Messwert durch den entsprechenden Wert der DANS-PMMA-Probe beim gleichen Winkel dividiert.

### **Zirkularpolarisation der Emission**

Die Kombination aus VWP und Linearpolarisator wird hier als Analysator eingesetzt. Das Licht fällt zuerst durch die VWP, welche die zirkular polarisierten Anteile linearisiert, und danach durch den Linearpolarisator. Durch Drehen der VWP kann man die beiden unterschiedlichen Händigkeiten detektieren. Die Anisotropie des Gitters muss nicht berücksichtigt werden, da der Linearpolarisator nicht gedreht wird.

Die Emission kann grundsätzlich in zwei verschiedenen Geometrien detektiert werden: in Transmissionsgeometrie (Analysator im Teilstrahlengang C) oder Reflexionsgeometrie (Analysator im Teilstrahlengang D).

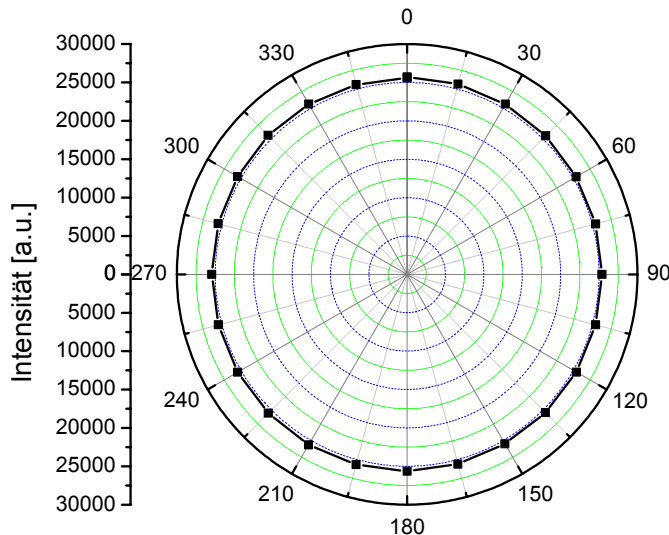
Bei Messungen in Transmissionsgeometrie wird das Fluoreszenzlicht vom Detektor Ch1 aufgenommen. Eine spektrale Aufspaltung findet nicht statt. Man erhält also nur zwei integrale Werte  $I_L$  und  $I_R$ , normiert auf die Anregungsintensität. Sie werden durch Sammeln und Mitteln der Intensität über einen Zeitraum von 20 Sekunden gewonnen.

Besonders wichtig ist es in der Transmissionsgeometrie, das Anregungslicht und eventuelles Streulicht, welches den Monochromator undispergiert durchläuft, zu entfernen. Daher wird ein Bandpassfilter mit maximaler Transmission bei 436 nm in den Teilstrahl A eingesetzt und ein Langpass-Kantenfilter mit seiner Flanke bei 495 nm (Schott Glasfilter GG495) in den Teilstrahl C. Für die Messungen in Reflexionsgeometrie wird ebenfalls der Bandpassfilter für die Anregung verwendet und ein Kantenfilter mit seiner Flanke bei 475 nm (Schott Glasfilter GG475) direkt vor dem Monochromator, damit eventuell reflektiertes Anregungslicht die Messung nicht stört.

Angeregt wird wiederum mit einem Depolarisator in Teilstrahl B.

In beiden Geometrien wurde an einem isotropen Film von 0,2 w% DANS in PMMA geprüft, ob sich ein scheinbarer CPE-Effekt auch ohne Polarisation des Fluoreszenzlichtes als Artefakt bemerkbar macht. Dabei wurde die Probe in drei Winkelstellungen (0, 13 und 27°) untersucht.

In Reflexionsgeometrie wurde das VWP in 15°-Schritten rotiert. Die Intensität am Emissions-Maximum wurde aufgenommen und als Funktion des Drehwinkels aufgetragen (Abbildung 3.4). Eine deutliche Vorzugsorientierung konnte nicht festgestellt werden.



**Abb. 3.4** Intensität des Fluoreszenzlichtes einer isotropen Proben aus 0,2 w% DANS in PMMA in Abhängigkeit des Drehwinkels des VWP in Kombination mit einem Linearpolarisator.

Die Differenz der integralen Intensitäten für beide VWP-Stellungen, bezogen auf die mittlere Intensität, lagen für die Reflexionsgeometrie zwischen 0,1 und 0,007%. Diese Werte legen also den Genauigkeit der Messmethode fest. In Transmissionsgeometrie lagen die entsprechenden Werte zwischen 0,5 und 0,3%.

### 3.3 Weitere Messmethoden

#### 3.3.1 Polarisationsmikroskopie

Zwei Mikroskope standen zur Verfügung: Ein Laborlux 12 POL S (Leitz) mit Drehtisch und Heizvorrichtung Mettler FP 82 Hotstage und ein Leica DM RX mit CCD-Kamera Leica DC 200. Mit den Geräten wurde das Phasenverhalten der Flüssigkristalle ermittelt, die Texturen wurden festgehalten.

### 3.3.2 Wellenleitermethode

Der Brechungsindex der Materialien wurde mit einem Prismenkoppler nach der Wellenleitermethode bestimmt. Benutzt wurde das Gerät Prism Coupler 2010 (Metricon Corporation, Pennington, NJ). Ein dünner Film der Substanz wird dabei in Kontakt mit der Basisfläche eines Prismas gebracht. Ein Laserstrahl fällt von der einen Seite her ein, wird an der Grenzfläche des Prismas zum Film total reflektiert und auf der anderen Seite detektiert. Indem man das Prisma nun dreht und so den Einfallswinkel des Laserstrahls ändert, sucht man nach den Positionen, bei denen Photonen von der Prismenbasis in den Film tunneln können. Das ist genau dann der Fall, wenn die optische Weglänge des gebeugten Strahls im Film genau der halben Wellenlänge des Laserlichtes oder einem ganzzahligen Vielfachen davon entspricht. Die Intensität am Detektor sinkt dann deutlich ab. Die Lage dieser Moden sind nur von der Filmdicke und seinem Brechungsindex abhängig. Beide Werte können rechnergestützt ermittelt werden. Anisotrope Proben können mit s- und p-polarisiertem Licht vermessen werden. Bei dem Laser handelt es sich um einen Helium-Neon-Laser (633 nm).

### 3.3.3 Röntgenstreuung

#### Weitwinkelstreuung (WAXS)

Es wurde ein Weitwinkelgoniometer (D5000, Siemens) in der klassischen Bragg-Brentano-Anordnung verwendet. Die Probe wurde um den Winkel  $\Theta$  zur Primärstrahlrichtung gedreht, während der Detektor, ein Szintillationszähler, gleichzeitig um den Winkel  $2\Theta$  gedreht wurde. Die Diffraktogramme wurden im Winkelbereich  $2\Theta = 2 - 30^\circ$  aufgenommen. Als Röntgenquelle diente eine Cu-Röhre mit Strichfokus, deren Strahlung durch eine Nickelfolie monochromatisiert worden war (Cu- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Für temperaturabhängige Messungen stand ein spezieller Probenhalter zur Verfügung, der über einen Heizwiderstand und eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte.

### **Kleinwinkelstreuung (SAXS)**

Zur Identifizierung größerer Strukturen (bei kleineren Winkeln) wurde eine Kratky-Kamera (Anton Paar K.G.) benutzt, die sich durch ihr Kollimationssystem auszeichnet. Es beseitigt die in der Nähe des Primärstrahls sehr intensive Blendenstreuung und erzeugt einen strichförmigen Primärstrahl. Das Blendensystem sitzt zwischen der Röntgenröhre (ebenfalls Cu- $K_{\alpha}$ ) und der Probe, die sich in einem Markröhrchen befindet. Die Probenkammer wird evakuiert, um die durch Dichteschwankungen der Luft hervorgerufene Luftstreuung zu unterbinden. Zur Detektion wird ein ortsempfindlicher Zeilendetektor verwendet, der mit einem Argon-Methan-Gemisch gespült wird.

### **3.3.4 Differentialkalorimetrie (DSC)**

Enthalpieänderungen beim Erhitzen einer geringen Probenmenge lassen sich mit einem Differentialkalorimeter messen. Dabei werden die Probe und eine Referenz mit gleichmäßiger Rate erhitzt. Durch ein Servo-System führt man der Probe bzw. der Referenz so viel Energie zu, dass beide immer die gleiche Temperatur aufweisen. Die Differenz dieser beiden Energiemengen sollte immer konstant sein. Laufen jedoch in der Probe beim Erhitzen endo- oder exotherme Prozesse ab, ändert sich die Differenz der beiden zugeführten Energien. Sprunghafte Enthalpieänderungen, beispielsweise an Phasenübergängen, oder einfach nur Änderungen der Wärmekapazität, wie am Glasübergang, lassen sich auf diese Weise als Peak bzw. Stufe in der temperaturabhängigen Differenzfunktion detektieren.

Verwendet wurde eine DSC 821<sup>e</sup> (Mettler Toledo). Als Referenz diente ein leerer Tiegel. Das Temperaturprogramm bestand in der Regel aus einer Aufheizkurve, gefolgt von einer Abkühlkurve und einer zweiten Aufheizkurve. Die Aufheizrate betrug 10 K/min.

### **3.3.5 Oberflächenprofilanalyse**

Schichtdicken von Filmen wurden, wenn die Filme ausreichend hart waren, mit einem Oberflächenprofilometer (DEKTAK<sup>3</sup>ST, Veeco Instruments) ermittelt. Dazu wurde der Film mit einer Metallnadel geritzt. Entweder wurden mehrere Ritze über den Film verteilt, um einen Mittelwert zu erhalten, oder der Film wurde nur an der untersuchten Stelle mehrmals geritzt.

An verschiedenen Stellen eines Ritzes wurde die Filmoberfläche mit der Diamantnadel (Spitzenradius 1  $\mu\text{m}$ ) des Messkopfes abgefahren. Die Auflagekraft wurde der Weichheit des Films angepasst.

## 3.4 Präparationsmethoden

### 3.4.1 Spin-Coating

Dünne Filme von einer Dicke zwischen 100 nm und mehreren Mikrometern wurden mit dem Verfahren des Spin-Coatings hergestellt. Dabei wird das Substrat mit einer Lösung der jeweiligen filmbildenden Substanz beträufelt. Die relativ dicke Flüssigkeitsschicht wird anschließend durch Rotation des Probentellers radial nach außen abgeschleudert. Die Flüssigkeitsschicht wird dünner, die Viskosität steigt durch Verdampfen des Lösungsmittels. Schließlich bildet sich ein fester Film [5].

Auf diese Weise lassen sich sehr gleichmäßige Filme herstellen, sowohl auf ihre Dicke als auch auf ihre Oberflächenrauigkeit bezogen. Die Dicken können in einem großen Bereich variiert werden.

Theoretische Behandlungen [6,7] des Spin-Coating-Prozesses haben gezeigt, dass sich jedes Polymer/Lösungsmittel-System bei gegebenen Prozessparametern (Rotationsgeschwindigkeit, Rotationsdauer, Konzentration der Lösung, evtl. Temperatur) unterschiedlich verhalten wird. Daher muss zuerst immer in Vorversuchen empirisch der Einfluss dieser Parameter auf die resultierende Schichtdicke geklärt werden.

Verwendet wurde ein Spin-Coater der Firma CONVAC. Die Lösungen wurden so auf das Substrat aufgebracht, dass es vollständig von einer 1 – 2 mm dicken Flüssigkeitsschicht bedeckt war. Die Dicke des trockenen Filmes ist unabhängig vom Lösungsmittelvolumen, wenn die Anfangsmenge nicht zu gering ist [8]. Im Fall der Cellulosederivate war die Lösung vor Aufbringen auf das Substrat gefiltert worden. Die Konzentration wurde variiert im Bereich zwischen 1 w% und 10 w%. Die Rotationsdauer lag für verdünnte Lösungen zwischen 6 und 10 s, bei konzentrierten Lösungen bei 30 s. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde zwischen 250 und 3000 U/min variiert, wobei für sehr gering Umdrehungszahlen recht inhomogene Filme resultierten.

### 3.4.2 PTFE- Orientierungsschichten

Flüssigkristalle können auf Orientierungsschichten zu Monodomänen ausgerichtet werden. Als solche Schichten können unidirektional geriebene oder gebürstete Polymerfilme fungieren. Am häufigsten, unter anderem in der LCD-Technologie, werden Polyimide [9-11] verwendet, aber auch andere Polymere (z.B. Polystyrol [12], Poly(vinylalkohol) [13], Cellulose-ester und -ether [14]) zeigen einen ähnlichen Effekt. Ein anderes Verfahren zur Erzeugung von Orientierungsschichten ist der Reibungstransfer von PTFE (Teflon) [15] mittels der Poo-ley/Tabor-hot-dragging-Methode [16]. Dabei wird ein ultra-dünner, uniaxial orientierter PTFE-Film auf einem glatten Substrat erzeugt, indem man einen heißen PTFE-Stab über das Substrat reibt. Die Ketten des PTFE werden dadurch parallel zur Reibrichtung in der Substratebene ausgerichtet. Die Kontrolle der Parameter Temperatur, Druck und Reibegeschwindigkeit bestimmen dabei die Filmqualität, die Rauigkeit und die Dicke. Nicht nur Flüssigkristalle lassen sich auf solchen Schichten orientieren, sondern auch kleine organische Moleküle, herkömmliche Polymere und konjugierte Polymere [15-22]. Gegenüber herkömmlichen Orientierungsschichten heben sich die PTFE-Schichten durch ihre chemische und thermische Resistenz hervor.

In dieser Arbeit wurden Transferfilme aus PTFE benutzt, um die Ausbildung einer gleichförmigen Planartextur zu unterstützen. Zum einen wurden Glasträger damit beschichtet, auf welche dann per Spin-Coating der flüssigkristalline Film aufgetragen wurde. Zum anderen wurden die Innenwände von Zellen beschichtet, in denen der Flüssigkristall in einer Sandwich-Anordnung eingebracht wurde.

Präpariert wurden die Filme mit einer eigens dafür hergestellten Apparatur [23]. Das gereinigte Substrat wurde auf einem Heiztisch fixiert und auf eine Temperatur von 330°C gebracht. Der Teflonstab befand sich in einem Heizblock am Ende eines Metallarmes, der auf das Substrat geklappt werden konnte. Der Heizblock befand sich ebenfalls auf einer Temperatur von 330°C. Ein Bleigewicht drückte ihn auf das Substrat. Ein Schrittmotor bewegte nun den Heiztisch mit dem Substrat unter einer festen Geschwindigkeit unter dem Teflonstab entlang, so dass der Transfer einer sehr dünnen Polymerschicht stattfinden konnte.

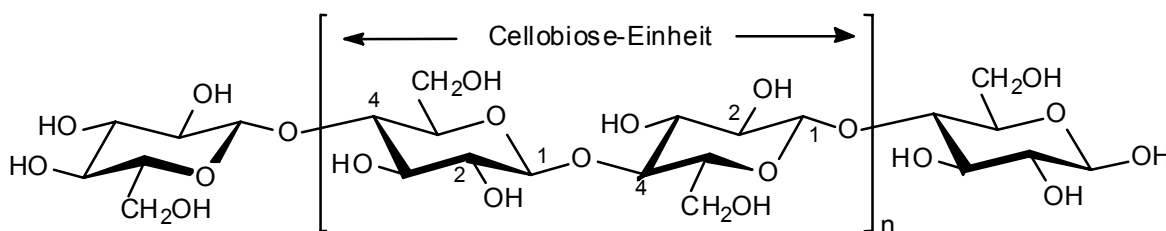
## 4 Flüssigkristalline Cellulosederivate und ihre optischen Eigenschaften

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Cellulose und Cellulosederivate

Cellulose ist das in der Natur am weitesten verbreitete Polymer. Es entsteht in den pflanzlichen Zellwänden und bildet zusammen mit dem Lignin und verschiedenen Hemicellulosen den Hauptbestandteil des Holzes.

Chemisch gesehen ist Cellulose ein 1,4-verknüpftes Poly- $\beta$ -D-Glucopyranosid, setzt sich also aus Glucoseringen zusammen. Typischerweise finden sich Polymerisationsgrade von 500 bis 5000, was einer molaren Masse zwischen 50 000 und 500 000 entspricht. Röntgenstrukturuntersuchungen an Cellulose haben ergeben, dass die Glucose-Einheiten größtenteils linear angeordnet sind und jede zweite Glucose-Einheit um  $180^\circ$  im Verhältnis zu der vorhergehenden gedreht ist. Strukturell lässt sich Cellulose also daher am besten als isotaktisches  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose beschreiben (Abbildung 4.1).



**Abb. 4.1** Struktur der Cellulose

Intramolekulare Wasserstoffbindungen zwischen den 3-Hydroxy-Gruppen und den Ringsauerstoffatomen benachbarter Glucoseringe verhindern die freie Drehbarkeit der glykosidischen Bindung. Diese lineare Versteifung führt dazu, dass alle Glucose-Einheiten annähernd gleich in einer Fläche ausgerichtet sind. Die einzelnen Cellulosestränge neigen dazu, sich parallel zueinander auszurichten. Eine große Zahl möglicher Wasserstoffbindungen, beispielsweise zwischen den 6-Hydroxy-Gruppen und den Sauerstoffbrücken der glykosidischen Bindung benachbarter Ketten, verbindet die einzelnen Makromoleküle miteinander und lässt auf diese Weise Mikrofibrillen entstehen.



Aufgrund dieser starren Struktur existieren nur wenige Lösungsmittel für Cellulose, beispielsweise Schweizers Reagenz, eine ammoniakalische Cu(II)-Hydroxid-Lösung. Durch Derivatisierung, meistens polymeranaloge Reaktionen, lässt sich die Verarbeitbarkeit verbessern. Die wichtigsten Derivatisierungsreaktionen sind dabei die Veretherung und die Veresterung. Technisch relevante Produkte sind beispielsweise die Methylcellulose, die Hydroxypropylcellulose und das Celluloseacetat (Kunstseide). Anorganische Ester sind das Cellulosenitrat und das Cellulosexanthogenat, aus dem im Viskose-Verfahren Cellulosefasern und -folien (Cellophan) gewonnen werden. Cellulose und ihre Derivate finden Anwendung in der Papier- und Textilindustrie, dienen als Rohstoff für Vliesstoffe in der Medizin, für Lacke, Adsorbentien und Hilfsstoffe in der Kosmetikindustrie [1].

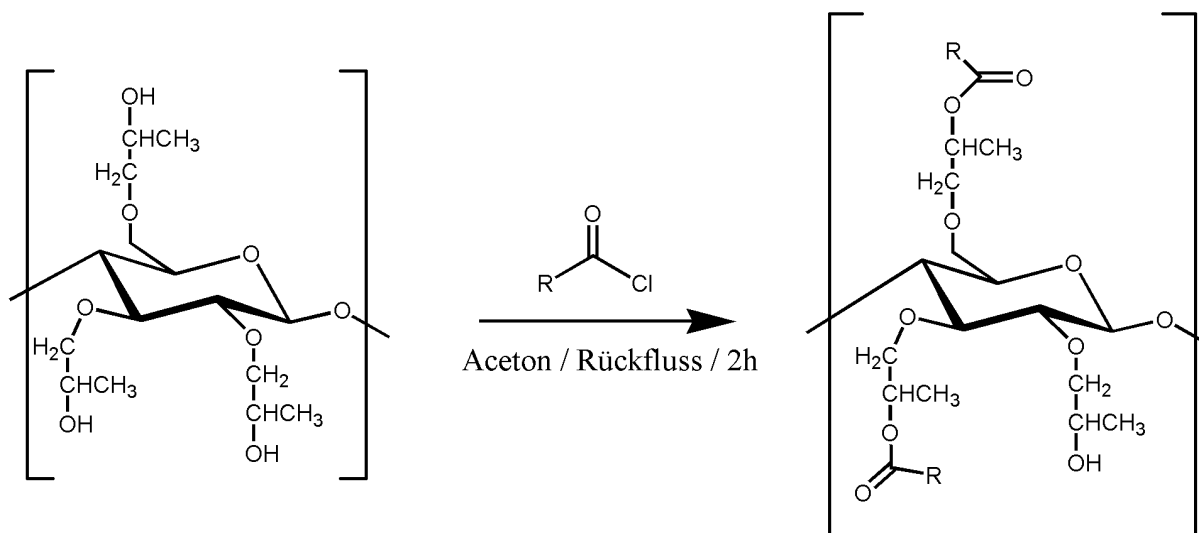
Viele Cellulosederivate bilden thermotrope oder lyotrope flüssigkristalline Phasen, in den meisten Fällen cholesterische. Deren Existenz war von Flory im Jahr 1956 vorausgesagt worden [2]. Die Cellulosemoleküle eignen sich zur Ausbildung von LC-Phasen aufgrund ihres semiflexiblen Kettenrückgrates. Die Kettensteifigkeit ist zum einen bedingt durch die Starrheit der Pyranoseeinheiten selbst (Sesselkonformation) und zum anderen durch die eingeschränkte Beweglichkeit der 1,4- $\beta$ -glukosidischen Verknüpfung der Zuckerringe. Eventuell vorhandene intramolekulare Wasserstoffbrücken können die Kettensteifigkeit weiter erhöhen. Experimentell gefunden wurde eine flüssigkristalline Phase eines Cellulosederivats erstmals im Jahr 1976: Die lyotrope Mesophase der Hydroxypropylcellulose (HPC) in Wasser [3]. Diese Entdeckung legte den Grundstein für zahlreiche weitere Arbeiten auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Cellulosederivate [4-7]. Eine thermotrope Phase wurde erstmals im Jahr 1981 an dünnen Filmen von 2-Acetoxypropylcellulose nachgewiesen [8], welche beim Erhitzen Selektivreflexionen zeigten. Dasselbe Verhalten wurde kurz darauf auch bei der HPC [9] und dem Trifluoracetatester der HPC [10] gefunden. Stabilität und Struktur von thermotropen Mesophasen, die von Cellulosederivaten gebildet werden, hängen ab von der Seitenkettenchemie, Seitenkettenlänge, Hauptkettenlänge und von der Temperatur [11].

### 4.1.2 Untersuchte Cellulosederivate

In dieser Arbeit werden Ester der Hydroxypropylcellulose untersucht. Zwei verschiedene Klassen von HPC-Estern wurden synthetisiert: Zum einen Derivate mit nicht fluoreszierenden, aliphatischen oder aromatischen Seitenketten, synthetisiert von Dr. H. Hou. Und zum anderen solche Derivate, die neben aliphatischen Seitenketten auch in geringer Konzentration fluorophore Gruppen tragen (Synthese: Dipl.-Chem. A. Thomas). In beiden Fällen wurde eine polymeranaloge Veresterung der HPC mit den entsprechenden Säurechloriden durchgeführt.

#### HPC-Ester mit aliphatischen oder aromatischen Seitenketten

Diese Derivate wurden synthetisiert analog zu einer von Gray und Mitarbeitern beschriebenen Route [12] (Abbildung 4.2): HPC wurde in heißem Aceton unter einer  $N_2$ -Atmosphäre gelöst. Mit einer Spritze wurde das entsprechende Säurechlorid zur der Lösung hinzugefügt. Die Menge wurde nach dem jeweils erwünschten Substitutionsgrad (s.u.) variiert. Die Lösung erhitze man für eine gewisse Zeit, die sich ebenfalls nach dem Substitutionsgrad richtete, unter Rückfluss. Die synthetisierten Derivate sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

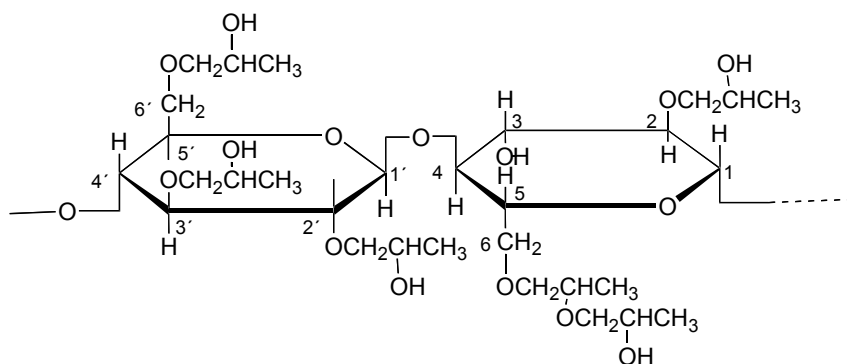


**Abb. 4.2** Synthese von HPC-Estern ohne chromophore Seitengruppen

**Tab. 4.1** Übersicht über die synthetisierten HPC-Ester ohne chromophore Seitengruppen

Derivat	R
C <sub>n</sub> PC	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> H n=3,4,5,7,9,10,12,14,16
BzPC	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
BBPC	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Für die Wahl der Säureäquivalente und der Reaktionszeit ist die Reaktivität der Hydroxygruppen an der HPC von Bedeutung. HPC wird kommerziell hergestellt durch eine Etherifizierung von Cellulose mit Propylenoxid. Das Substitutionsmuster spiegelt die unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydroxygruppen am Celluloserückgrat wider. Nicht jede Hydroxygruppe reagiert notwendigerweise bei einem ausreichendem Angebot an Propylenoxid zu einer Etherbrücke. Die 3-Hydroxygruppe an der Anhydroglucoseeinheit bildet nämlich eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem 5'-Sauerstoffatom des benachbarten Ringes aus, wodurch die Reaktivität dieser Gruppe geschwächt wird [13]. Andererseits entstehen durch die Addition des Propylenoxids neue OH-Funktionalitäten, welche ihrerseits als Reaktionszentren dienen können. Gray und Mitarbeiter schlugen für HPC mit einem Veretherungsgrad (DE) von 3 eine idealisierte Struktur vor, in der eine Hydroxygruppe pro zwei Anhydroglucoseeinheiten aufgrund ihrer eingeschränkten Reaktivität unsubstituiert bleibt und eine Hydroxygruppe doppelt verethert ist (Abbildung 4.3) [14].

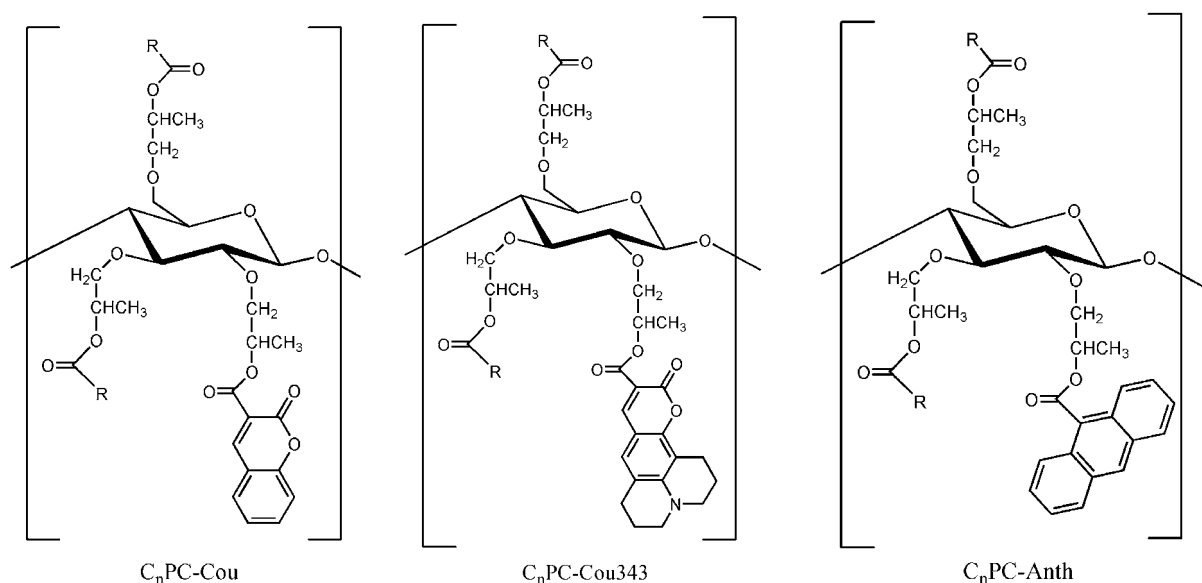
**Abb. 4.3** Idealisierte Struktur von Hydroxypropylcellulose mit einem DE=3

Der Substitutionsgrad (DS) ist definiert als Grad des Umsatzes der Hydroxylgruppen an den Anhydroglucoseeinheiten. In dieser Arbeit bezieht sich der DS auf den Grad der Veresterung pro Wiederholungseinheit der Cellulose. Er kann durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie oder IR-Spektroskopie ermittelt werden. Der Substitutionsgrad kann sowohl über die Reaktionszeit als

auch über die eingesetzten Äquivalente des jeweiligen Säurechlorids eingestellt werden. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der Hydroxygruppen an der HPC beeinflussen die polymeranaloge Veresterung. Während Substitutionsgrade bis 2,6 sehr schnell erreicht werden, benötigt man einen großen Überschuss des Säurechlorids und längere Reaktionszeiten, um Substitutionsgrade  $>2,7$  zu erhalten. Nach der idealisierten Struktur von HPC mit  $DE=3$  sollte an jedem zweiten Anhydroglucosering eine Hydroxygruppe wegen ihrer eingeschränkten Reaktivität noch nicht verestert sein und auch einer Veresterung widerstehen. Wenn alle anderen Hydroxygruppen mit dem Säurechlorid reagieren, erhält man einen Substitutionsgrad von 2,5, was dem gefundenen Wert von 2,6 schon recht nahe kommt. Die in der Praxis eingesetzte HPC hatte einen  $DE=3,4$ . Dadurch sollte die Zahl der weniger reaktiven Gruppen weiter verringert sein, weshalb auch Substitutionsgrade ein wenig oberhalb von 2,5 möglich sind. Für eine detailliertere Betrachtung sollte man berücksichtigen, dass selbst in der idealisierten Struktur der HPC vier unterschiedliche Hydroxygruppen in unterschiedlichem Abstand von der Hauptkette zu finden sind. Aufgrund ihrer verschiedenen Entfernungen von den Ringen sollten sie unterschiedlich leicht Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, was eine Abstufung ihrer Reaktivität zur Folge hat. In der realen Struktur darf man annehmen, dass noch viele weitere Hydroxygruppen unterschieden werden können, beispielsweise durch weitere Mehrfachsubstitution. Die Abstufung in der Reaktivität sollte sich vor allem bei hohen Substitutionsgraden bemerkbar machen. Das ist besonders dann von Bedeutung, wenn man an den HPC-Estern weitere polymeranaloge Umsetzungen ausführen möchte.

#### **HPC-Ester mit aliphatischen und lumophoren Seitenketten**

Als aliphatische Estergruppe wurde ein Butanoat- bzw. Pentanoat-Rest über das Butan- bzw. Pentansäurechlorid eingeführt. Als Farbstoffgruppen wurden Anthracen, Cumarin und ein Cumarinderivat verwendet. Auch sie wurden in Form ihres Säurechlorides eingesetzt. Die synthetisierten Verbindungen sind in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt. Der Substitutionsgrad sowohl der Farbstoffe als auch der Alkylketten wurde variiert.



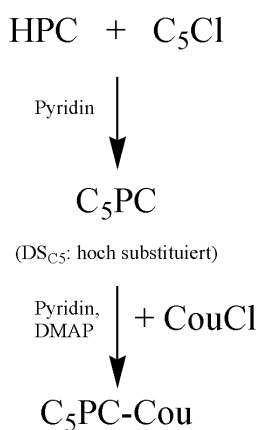
**Abb. 4.4** Strukturen der HPC-Ester mit aliphatischen und lumophoren Seitenketten;  $n=4;5$

Zur Synthese dieser Derivate mussten die unterschiedlichen Substituenten nacheinander angebunden werden. Versuche, die Coumarinreste vor den aliphatischen Resten einzuführen, schlugen fehl, weil es durch die hohe Konzentration der noch freien Hydroxygruppen am HPC-Strang zu Vernetzungsreaktionen kam. Die Vernetzung konnte man verhindern, indem man einen großen Anteil der Hydroxygruppen bereits vor dem Anbinden des Farbstoffes mit dem Alkanoat veresterte. Die Synthesestrategie wird im folgenden an den Pentanoat-Derivaten vorgestellt. Das hoch substituierte  $C_5PC$  wurde hergestellt wie bereits für die Derivate mit rein aliphatischen Seitenketten beschrieben, bloß wählte man diesmal Pyridin als Lösungsmittel. Da anschließend die Farbstoffreste an die weniger reaktiven Hydroxygruppen angeknüpft werden mussten, konnte diese Reaktion nur unter Einwirkung des Katalysators  $N,N'$ -Dimethylaminopyridin (DMAP) durchgeführt werden (Abbildung 4.5). Allerdings gelingt eine vollständige Umsetzung der verbliebenen Hydroxygruppen nicht, so dass die Substitutionsgrade der Farbstoffs niedrig bleiben.

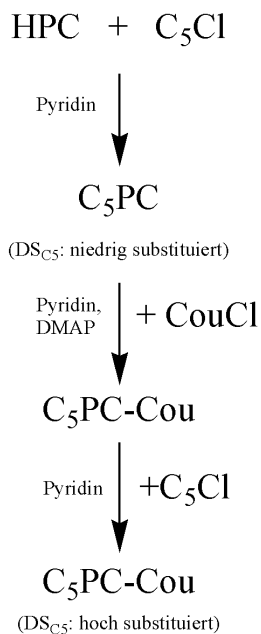
Möchte man zu höheren Substitutionsgraden gelangen, muss man die Reaktion in drei Schritten ausführen (Abbildung 4.5): Zuerst synthetisiert man eine niedrig substituierte  $C_3PC$ , welche über die Kontrolle der Reaktionszeit hergestellt werden kann (z.B.  $DS(C_3)=2,2$ ). Die verbleibenden Hydroxygruppen sind reaktiv genug, um im zweiten Schritt eine größere Menge Farbstoff zu binden, jedoch nicht mehr so aktiv, dass sie Vernetzungsreaktionen eingehen. Um den Anteil an Alkylgruppen im Produkt zu erhöhen, kann man nach der Ankopplung des

Farbstoffe, die restlichen Hydroxygruppen mit einem großen Überschuss an Alkylsäurechloriden verestern.

Syntheseweg 1:



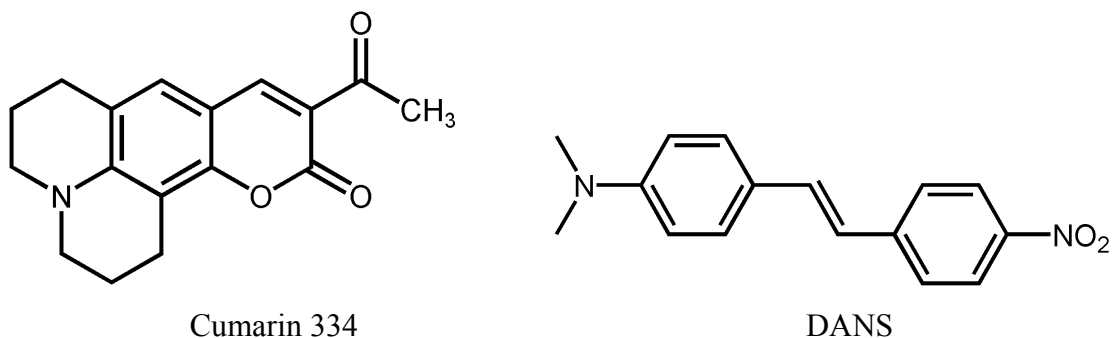
Syntheseweg 2:



**Abb. 4.5** Syntheserouten zu den Cellulosederivaten mit angebundenen Chromophoren

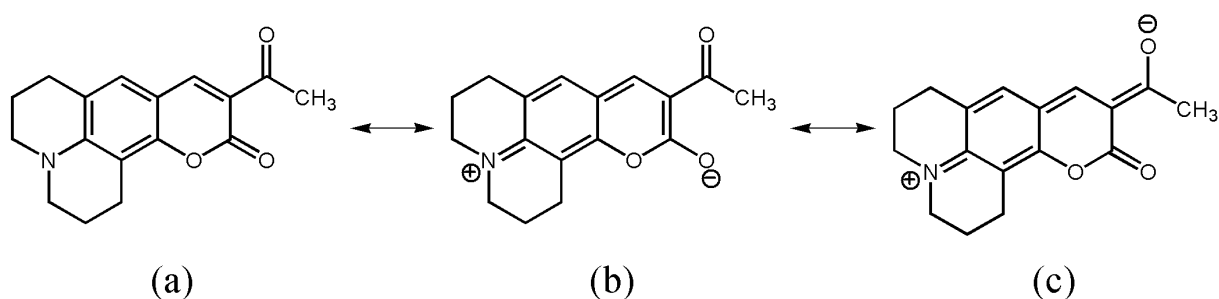
### 4.1.3 Farbstoffe und Dotanden

In die Derivate mit rein aliphatischen Seitenketten wurden Fluoreszenzfarbstoffe eingemischt. Für die Studien zur Solvatochromie der Polymere verwendete man Cumarin 334 (Sigma-Aldrich, Abk. Cou-334), für die Untersuchungen zur zirkular polarisierten Emission das substituierte Stilben DANS (4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, Eastman Kodak). Die Strukturen beider Farbstoffe sind in Abbildung 4.6 dargestellt.



**Abb. 4.6** Strukturen von Cumarin 334 und DANS

Mit Cumarin dotierte Polymere werden in der nichtlinearen Optik vielseitig eingesetzt [15-17]. Cumarin 334 ist ein Laserfarbstoff, der zu der Klasse der 7-Aminocumarine gehört. Außer der Aminofunktion trägt er noch eine Carbonylgruppe in 4-Position. Diese beiden auxochromen Gruppen bilden mit dem aromatischen Cumarinkörper zusammen ein sogenanntes Push-Pull-System: Die Aminogruppe wirkt als Elektronendonator, die Carbonylgruppe als Elektronenakzeptor. Beide sind über das aromatische System miteinander verbunden (Abbildung 4.7). In dieser Hinsicht ähnelt Cumarin 334 den sogenannten Meropolymethinfarbstoffen.



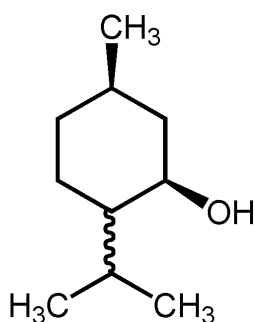
**Abb. 4.7** Resonanzstrukturen des Cumarin 334

Wird das Molekül elektronisch angeregt, kommt es zwischen der Donor- und Akzeptorfunktion zu einem intramolekularen Ladungsübertrag (intramolecular charge transfer, ICT). Das große permanente Dipolmoment des Grundzustandes verdoppelt dabei beinahe seinen Betrag [18]. Im Grundzustand ähnelt das Molekül der Grenzstruktur (a), im angeregten Zustand lässt es sich durch Formel (b) und (c) besser beschreiben. Als Konsequenz daraus ergeben sich unterschiedlich starke Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung im Grundzustand und im angeregten Zustand. Ändert man die Polarität seines Lösungsmittels, kommt

es zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden (Solvatochromie). Je stärker sich das Dipolmoment beim elektronischen Übergang ändert, desto deutlicher zeigt sich dieser Effekt. Cumarin 334 ist in dieser Hinsicht also ein geeignetes Sondenmolekül, um Lösungsmittelpolaritäten anzuzeigen.

Im Gegensatz zu anderen 7-Aminocumarinderivaten ist die Aminogruppe des Cumarin 334 sterisch fixiert. Ein nicht emissiver, angeregter TICT-Zustand (twisted internal charge transfer) kann hier nicht auftreten.

Als chiraler Dotand zur Kontrolle der Helixganghöhe wurde Menthol (Fluka, Abbildung 4.8) gewählt, von welchem kommerziell beide Enantiomere sowie das Racemat erhältlich sind. Die Mischbarkeit mit dem Cellulosederivat C<sub>4</sub>PC ist bis zu 15 w% Menthol im Polymer gegeben. Bei höheren Konzentrationen findet eine Entmischung statt.



**Abb. 4.8** Struktur von Menthol



## 4.2 Probenpräparation

Für die Untersuchungen zur Solvatochromie wurden Spin-Coat-Filme hergestellt. Ihre Dicke betrug typischerweise 100 nm. Als Parameter wählte man eine Rotationsgeschwindigkeit von 2000 U/min bei einer Spindauer von 6 sec. Zur Herstellung der Lösung wurden das entsprechende Cellulosederivat und das Cumarin im jeweiligen Verhältnis (1 – 20 w%) eingewogen. Es wurde soviel Chloroform hinzugefügt, dass eine 1 w%ige Lösung entstand.

Dickere Filme wurden in einer Art Sandwich-Anordnung zwischen zwei Objektträgern aus Glas oder gegebenenfalls Quarzglas präpariert. Als Abstandshalter dienten Deckgläschen der Dicke von 150  $\mu\text{m}$ . Die Masse wurde zuerst auf den einen Objektträger aufgestrichen und dann mit dem zweiten geschert. Beide Glasplättchen wurden mit Klebefilm fixiert.

Die Mischungen selbst wurden nach zwei unterschiedlichen Methoden präpariert: Im Fall der Systeme mit eingemischtem DANS wurde zuerst eine gewisse Menge des HPC-Esters eingewogen. Die entsprechende Farbstoffmenge wurde in Form einer Lösung von DANS in Chloroform zugegeben, so dass Konzentrationen von 0,2 w% und 0,02 w% DANS im Cellulosederivat verwirklicht werden konnten. Dann wurde mit weiterem Chloroform das Polymer vollständig gelöst. Man ließ das Lösungsmittel verdampfen und temperte die Mischung bei ca. 60°C im Vakuum.

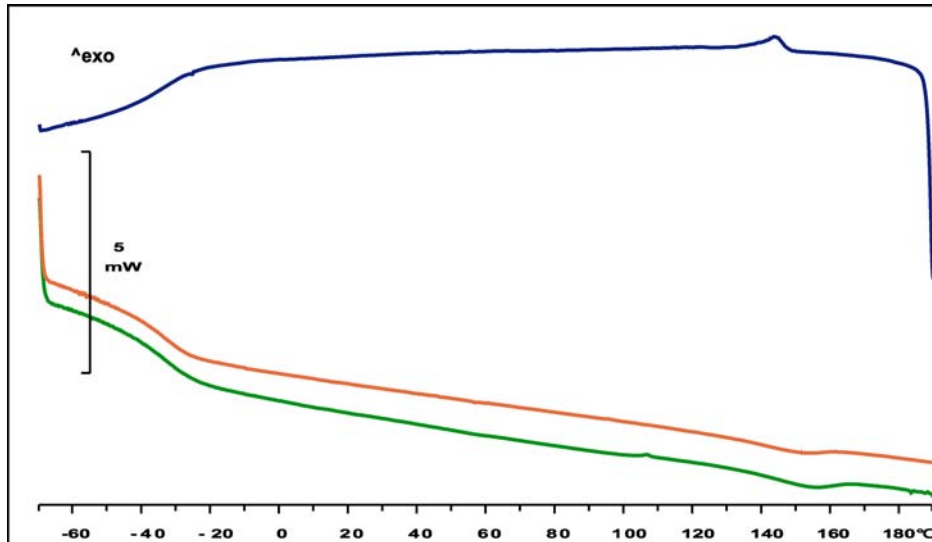
Die mit Menthol dotierten Systeme wurden hergestellt, indem der HPC-Ester zuerst auf einem Uhrglas eingewogen und dann mit der entsprechenden Menge des Dotanden versetzt wurde. Diese Mischungen wurden dann auf einer Heizbank erwärmt und vermengt. Anschließend wurden sie für mehrere Stunden im Ofen oberhalb der Klärtemperatur des Cellulosederivates getempert, so dass eine homogene Mischung entstand.

Dicke, mit einem Spatel auf Glas gestrichene Filme der reinen Derivate wurden für die Röntgenstreuung und zur Bestimmung des Brechungsindex benutzt.

Blends aus zwei verschiedenen HPC-Estern präparierte man, indem man die beiden Komponenten in Chloroform löste und anschließend das gemeinsame Lösungsmittel wieder abzog.

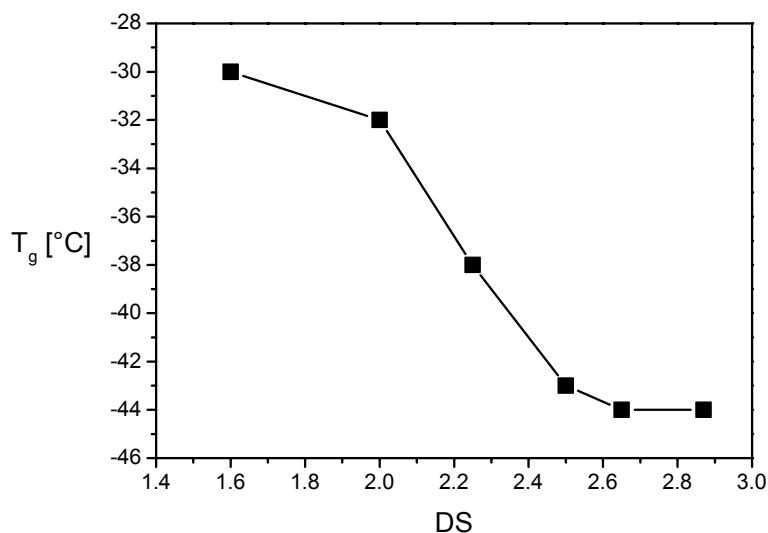
### 4.3 Phasenverhalten und Struktur

Eine typische DSC-Kurve ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Zu sehen ist die erste Aufheizkurve der ausgefällten Substanz C<sub>4</sub>PC, dann die Abkühlkurve und die zweite Aufheizkurve. Der Glasübergang liegt für alle HPC-Ester (außer C<sub>16</sub>PC) unterhalb von 0°C, variiert von Verbindung zu Verbindung zwischen –63°C (C<sub>10</sub>PC) und –11°C (C<sub>14</sub>PC).



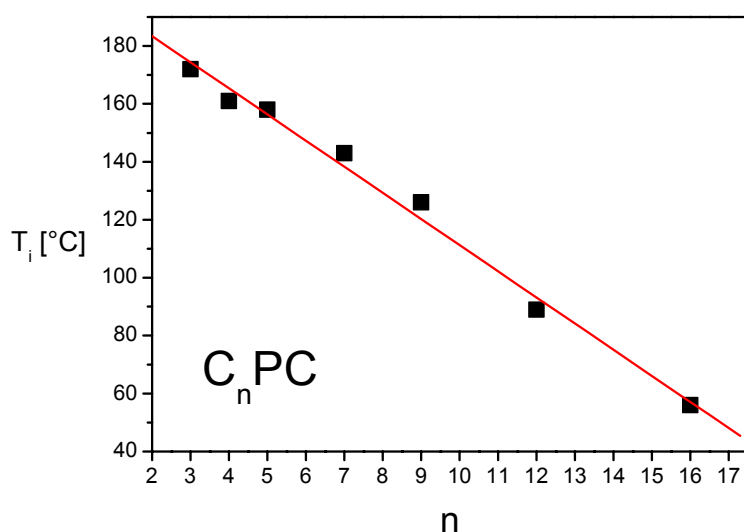
**Abb. 4.9** Exemplarische DSC-Kurve der Substanz C<sub>4</sub>PC. Erste (grün) und zweite (rot) Heizkurve und Abkühlkurve (blau)

Eine Abhängigkeit der Glastemperatur von der Kettenlänge am Ester lässt sich nicht angeben, weil die Derivate in ihrem DS variieren und T<sub>g</sub> auch vom DS abhängig ist. Für eine Reihe von C<sub>5</sub>PC mit unterschiedlichem DS ist die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Substitutionsgrad in Abbildung 4.10 dargestellt.



**Abb. 4.10** Abhängigkeit der Glas-temperatur  $T_g$  vom Substitutionsgrad DS für eine Reihe der Verbindung  $C_5PC$

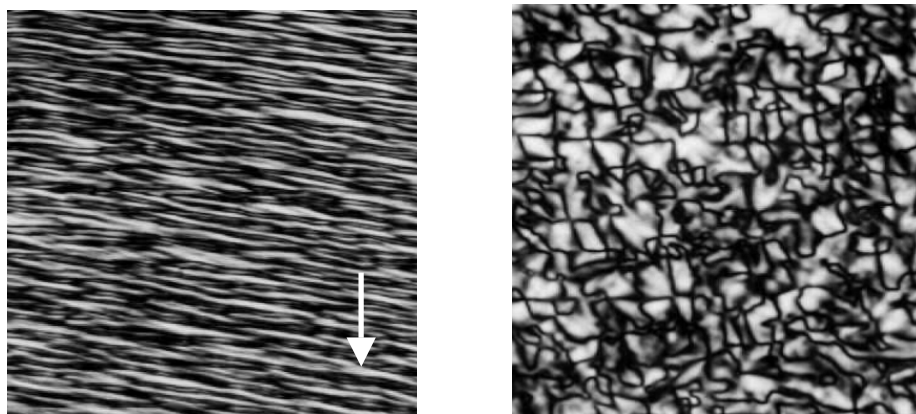
Bis zum Klärpunkt sind in der DSC-Kurve keine weiteren Umwandlungen zu erkennen. Der Isotropisierungsspeak tritt deutlich in allen drei Kurven hervor. Die Isotropisierungstemperatur wurde zusätzlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes bestimmt. Es ergab sich erwartungsgemäß eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden.  $T_i$  ist nahezu unabhängig vom Substitutionsgrad, wird aber deutlich von der Kettenlänge am Esterrest bestimmt (Abbildung 4.11).



**Abb. 4.11** Abhängigkeit der Klärtemperatur von der Länge der aliphatischen Kette an der Seitengruppe

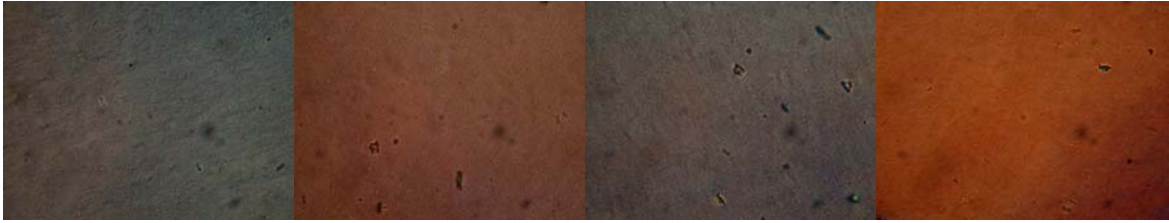
Die im Polarisationsmikroskop beobachteten Texturen der ausgefällten HPC-Ester waren nur wenig aussagekräftig.

Durch Scheren der Probe zwischen zwei Glasplättchen konnte man eine Bändertextur induzieren, bei der die abwechselnd schwarzen und weißen Linien senkrecht zur Scherrichtung verlaufen (Abbildung 4.12). Die Textur war je nach Derivat und DS von unterschiedlicher Beständigkeit. In manchen Fällen war die Bändertextur über Wochen stabil und ging dann allmählich in eine parabolische Kegelschnitttextur über (Abbildung 4.12). Beschleunigen konnte man diesen Prozess, indem man die Probe auf eine Temperatur über ca. 60°C (für C<sub>4</sub>PC) erhitze. Dieser Prozess war irreversibel: Durch Abkühlen der Probe gelangte man nicht wieder zur Bändertextur zurück. Die parabolische Kegelschnitttextur blieb erhalten.



**Abb. 4.12** Bändertextur einer gescherten Probe C<sub>4</sub>PC (weißer Pfeil: Scherrichtung) und parabolische Kegelschnitttextur derselben Probe nach thermischer Behandlung

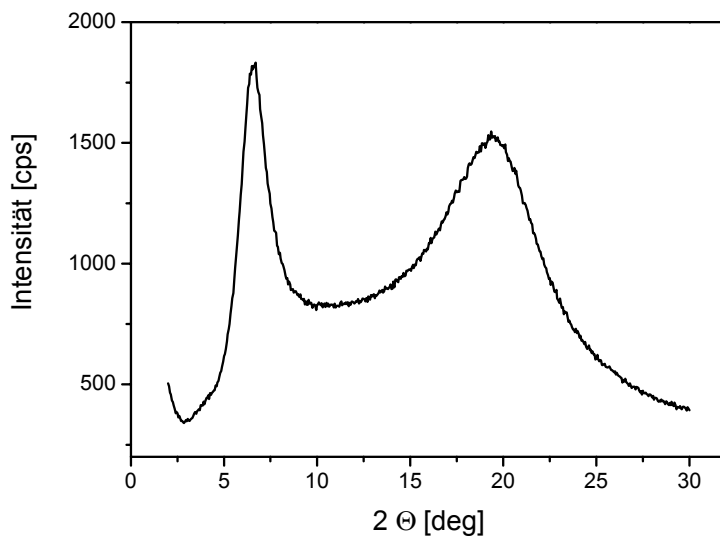
In anderen Fällen ist die Bändertextur nach einer Stunde bereits wieder verschwunden, und eine gleichförmig gefärbte Textur bleibt zurück. Solch eine Textur ist in Abbildung 4.13 bei verschiedenen Drehwinkeln des Mikroskoptisches dargestellt. Gleichzeitig tritt, wie bei der Bändertextur auch, eine Selektivreflexion auf. Es sollte sich also um eine Planartextur handeln. Da sich die Reflexionsfarbe beim Drehen der Probe ändert, dürfte sie aber in eine Richtung verzerrt sein.



**Abb. 4.13** Planartexturen einer Probe C<sub>4</sub>PC. Von Aufnahme zu Aufnahme wurde die Probe um jeweils 45° gedreht.

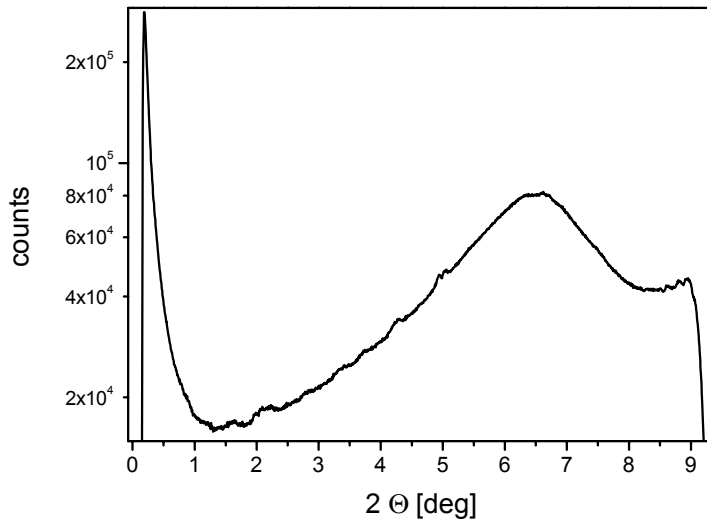
Heizt man eine ungescherte oder gescherte Probe über den Klärpunkt auf und lässt sie dann wieder abkühlen, entsteht eine mosaikartige Textur.

Mit Hilfe der Röntgenstreuung wurde die Struktur der flüssigkristallinen Phasen untersucht. In der Weitwinkelstreuung lieferte jede Probe ein Diffraktogramm, wie es exemplarisch für C<sub>4</sub>PC (DS=2,38) in Abbildung 4.14 dargestellt ist (Nur C<sub>16</sub>PC zeigte ein etwas anderes Streubild, s.u.).



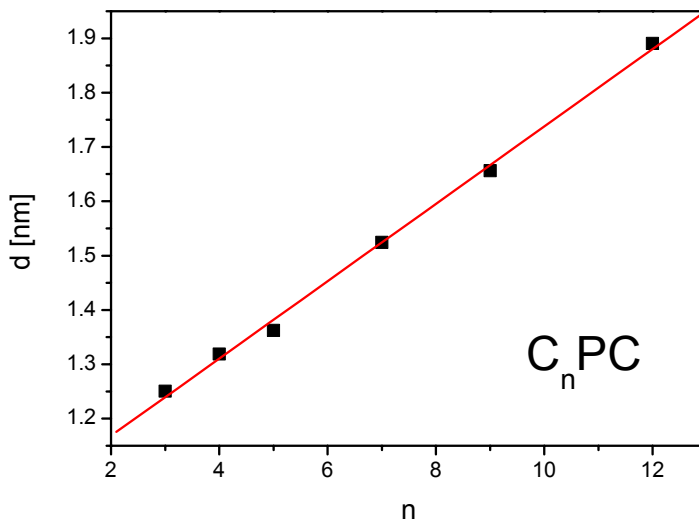
**Abb. 4.14** Weitwinkeldiffraktogramm von C<sub>4</sub>PC (DS=2,38)

Zwischen 10 und 30° erstreckt sich ein breiter, amorpher Halo, der auf eine gewisse Nahordnung im Polymer zurückzuführen ist. Ein vergleichsweise schmaler Peak bei ungefähr 7° zeigt eine höher geordnete Struktur an. Mit der Kratky-Kamera wurde überprüft, ob dieser Peak nicht die höhere Ordnung eines Reflexes bei kleiner Winkel ist, aber ein Hinweis darauf konnte nicht gefunden werden (Abbildung 4.15).



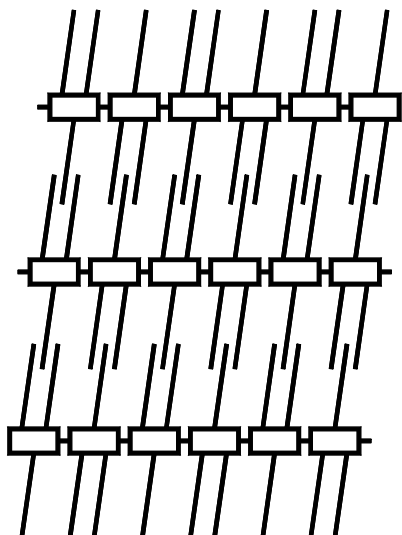
**Abb. 4.15** Kleinwinkeldiffraktogramm von C<sub>4</sub>PC (DS=2,38)

Die Lage dieses Peaks ist unabhängig vom DS der HPC-Esters, ändert seine Lage aber mit der Länge der Seitengruppe (Abbildung 4.16).



**Abb. 4.16** d-Wert des Peaks im Winkelbereich unter 10° für HPC-Ester mit verschieden langen aliphatischen Seitengruppen

Dies deutet darauf hin, dass sich die semiflexiblen Celluloseketten parallel zueinander in einer Ebene anlagern und durch die aliphatischen Seitenketten (ebenfalls parallel zueinander) in einem festen Abstand zueinander gehalten werden (Abbildung 4.17).



**Abb. 4.17** Schichtmodell für die HPC-Ester mit aliphatischen Seitenketten

Ähnliche Schichtsysteme wurden bereits bei mehreren Polymeren mit halbstarrem Kettenrückgrat gefunden. Kwei et al. benutzten ein ähnliches Modell, um die Struktur verschiedener HPC-Derivate mit unterschiedlich langen Seitenketten zu erklären [19]. Dabei stützten sie sich auf ein Schichtmodell, welches Wegner für starre, substituierte aromatische Polyester entwickelt hatte [20]. Gray und Mitarbeiter schlugen eine parallele Ausrichtung des Kettenrückgrats in thermotropen cholesterischen Phasen von HPC-Estern vor [12].

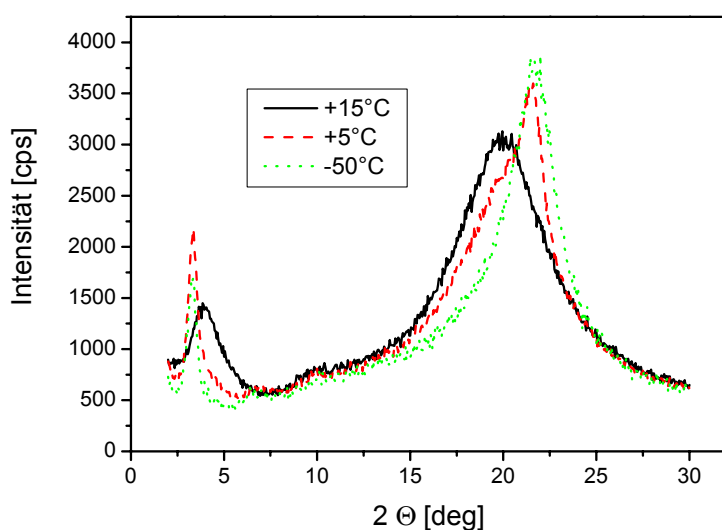
Es stellt sich die Frage, ob die Seitenketten unter einem bestimmten Winkel zum Kettenrückgrat stehen oder senkrecht darauf. Außerdem könnte eine partielle Interpenetration auftreten. Sowohl die Schichtabstände als auch das Inkrement der linearen Beziehung aus Abbildung 4.16 sprechen dafür, dass sowohl gekippte als auch interpenetrierende Seitenketten auftreten: Extrapoliert man die Gerade auf  $n=1$  (nur der Carbonyl-Kohlenstoff in der Esterfunktion), erhält man einen Wert von 1,1 nm. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der an einem ComputermodeLL gefundene, bei dem der aliphatische Rest am Ester durch ein Wasserstoffatom ersetzt war. Als Inkrement erhält man 0,07 nm pro Methylen-Einheit. Geht man von linearen, gestreckten Seitenketten aus, die sich senkrecht zum Kettenrückgrat ausrichten, sollte das Inkrement aber bei 0,22 nm liegen (C-C-Abstand 154 pm, C-C-Winkel  $109^\circ$ ). Der sehr viel kleinere gefundene Wert weist also auf eine Kippung und Interpenetration der Seitenketten hin.

Natürlich kommt auch in Betracht, dass sich die aliphatischen Ketten nicht im lang gestreckten, linearen Zustand befinden, sondern teilweise verknäult. Mit zunehmender Länge der Seitenkette würde ihr Platzbedarf zunehmen, aber nicht so sehr, als wäre sie elongiert.

Um weitere Information über die Struktur der HPC-Ester zu erhalten, wurden Röntgenmessungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurden die Proben, von 25°C ausgehend, schrittweise mit einer Kühlrate von 1 K/min abgekühlt. Während einer Messung wurde die Temperatur konstant gehalten. Für jede Temperatur wurde der d-Wert des Peaks bestimmt, der den lateralen Kettenabstand anzeigt.

Die Derivate C<sub>5</sub>PC, C<sub>7</sub>PC und C<sub>10</sub>PC zeigten dabei keine Änderung in der Form ihrer Streukurve. Für C<sub>5</sub>PC nahmen die d-Werte mit abnehmender Temperatur durch thermisches Zusammenziehen ebenfalls leicht ab, für C<sub>7</sub>PC blieben sich über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant. Für C<sub>10</sub>PC jedoch nahm der Schichtabstand mit abnehmender Temperatur kontinuierlich zu.

Für die Proben C<sub>12</sub>PC und C<sub>14</sub>PC nahm der Schichtabstand mit sinkender Temperatur zuerst leicht zu, um dann bei einer bestimmten Temperatur sprunghaft anzusteigen und relativ konstant zu bleiben. Dabei veränderte sich die Form der Streukurve: Der erste Peak wird extrem verschmälert, gleichbedeutend mit einer plötzlichen Erhöhung der Ordnung in der Probe. Bei C<sub>14</sub>PC tritt auch leicht die zweite Beugungsordnung auf. Der Halo wird ebenfalls schmaler und höher, verschiebt sich aber zu größeren Winkeln (Abbildung 4.18).

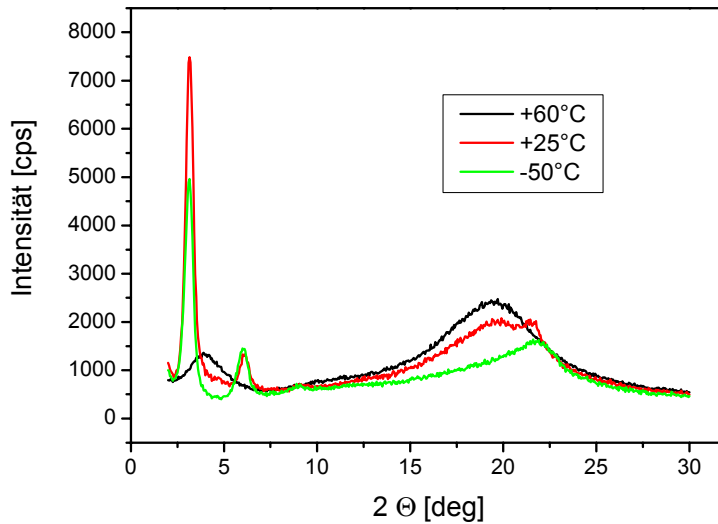


**Abb. 4.18** Diffraktogramme von C<sub>14</sub>PC bei verschiedenen Temperaturen

C<sub>16</sub>PC zeigt solch ein Streubild schon bei Raumtemperatur. Der Peak ist noch sehr viel stärker ausgeprägt, und seine zweite Beugungsordnung ist deutlich zu erkennen. Heizt man die Substanz auf 60°C auf, dann findet sich eine ähnliche Streukurve wie bei den anderen Derivaten bei Raumtemperatur (Abbildung 4.19). Ein ähnliches Verhalten, die drastische Zunahme der Streuintensität bei gleichzeitiger Peakverschmälerung, wurde bei bestimmten Flüssigkristallen

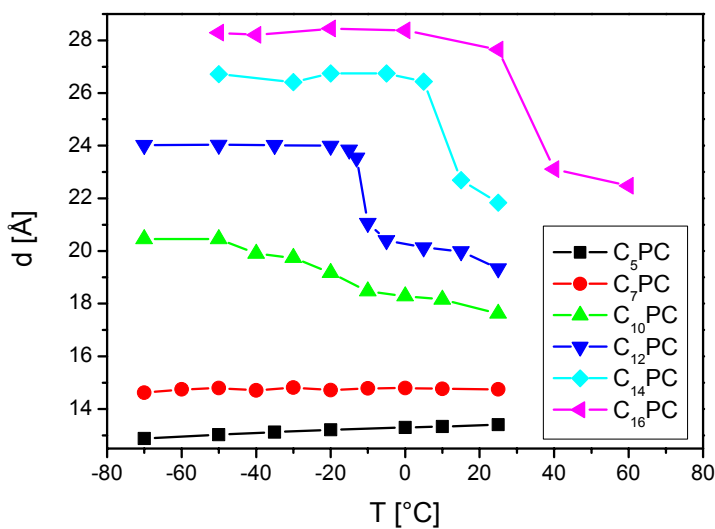


in der Nähe des Übergangs von der nematischen in die smektische Phase gefunden [21,22]. Solche Phasenübergänge, beispielsweise beim 4-Cyano-4'-Octylbiphenyl, sind Übergänge zweiter Ordnung [21].



**Abb. 4.19** Diffraktogramme von C<sub>16</sub>PC bei verschiedenen Temperaturen

Abbildung 4.20 fasst das thermische Verhalten aller Proben zusammen. Man erkennt deutlich die kontinuierliche Änderung des Schichtabstandes für die ersten drei Derivate mit kürzeren Seitenketten und den Sprung in den Kurven der länger-kettigen Verbindungen. Diese Sprungtemperatur nimmt mit der Länge der Seitenkette zu. In der DSC ist bei dieser Temperatur kein Signal zu finden.



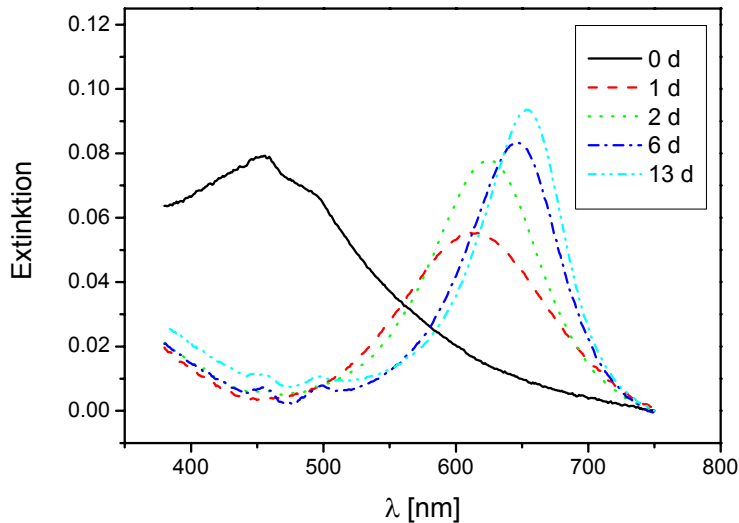
**Abb. 4.20** Abhängigkeit des Schichtabstandes von der Temperatur für Proben der Reihe C<sub>n</sub>PC

Mit zunehmender Länge der Seitenkette zeigt sich die Tendenz zur parallelen Ausrichtung, da die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den aliphatischen Ketten (analog zu der homologen Reihe der unverzweigten Alkane) zunehmen. Dabei ist eine gestreckte Kette günstiger als eine verknäulte. Bei C<sub>10</sub>PC scheinen sich die Ketten mit abnehmender Temperatur also immer mehr ihrer gestreckten Form anzunähern und dadurch die Hauptketten auseinander zu drücken. Bei den Derivaten mit längeren Seitenketten findet der Prozess sprunghaft statt, vielleicht in einer Art Seitenkettenkristallisation, wenn auch keine kristallinen Peaks auftreten. Unterhalb der Sprungtemperatur sind die Ketten gestreckt; der Schichtabstand ändert sich kaum noch.

## 4.4 Optische Eigenschaften der Cellulosederivate

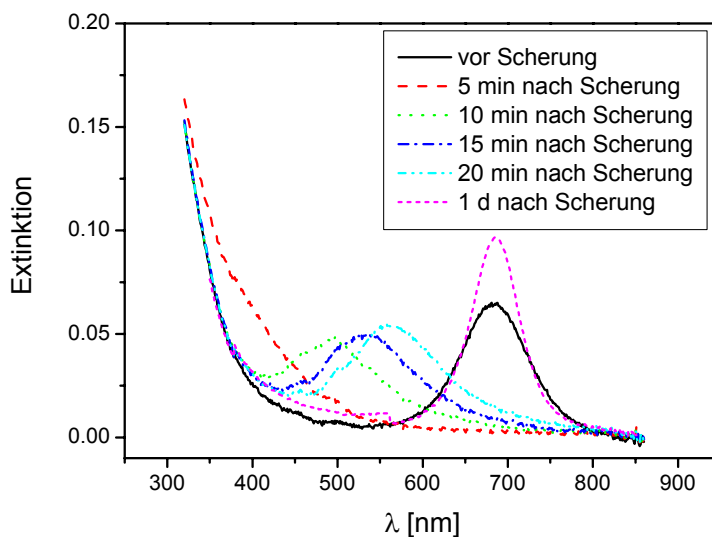
### 4.4.1 Entwicklung der Reflexionsbande

Die Cellulosederivate sollen als Matrix für Fluoreszenzfarbstoffe verwendet werden, so dass durch orientierte Schichten zirkular polarisiertes Licht emittiert wird. Untersucht werden soll der Fall, dass die Wellenlängen der Selektivreflexion nahe der Fluoreszenz (darunter, darüber oder auf der Emissionsbande) liegen. Von den Verbindungen mit rein aliphatischen Seitenketten zeigten C<sub>3</sub>PC, C<sub>4</sub>PC und C<sub>5</sub>PC eine Selektivreflexion im Sichtbaren. Dazu mussten die Verbindungen zwischen Objektträgern gesichert werden. Beim Scheren entstand eine Bändertextur. Die Selektivreflexion entwickelte sich innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach dem Scheren. Je nach Derivat und Substitutionsgrad konnte das innerhalb einer Stunde geschehen oder mehrere Tage lang dauern. Dabei bildete sich zuerst eine relativ breite, niedrige Reflexionsbande im kurzwelligen Spektralbereich, die sich allmählich zum Roten hin verschob. Währenddessen wurde sie schmaler und gewann an Höhe (Abbildung 4.21).



**Abb. 4.21** Entwicklung der Selektivreflexionsbande bei C<sub>4</sub>PC (DS=2,52)

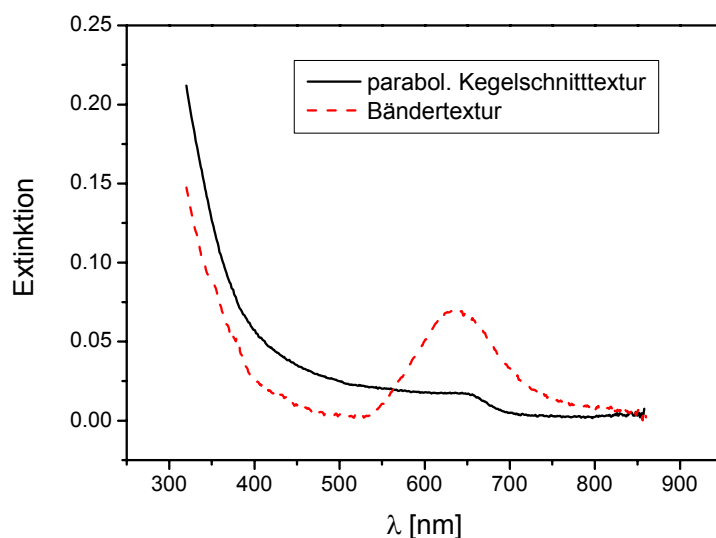
Durch erneutes Scheren verschwindet die Selektivreflexion wieder. Dann kehrt sie aber auf ähnliche Weise zurück wie schon beim ersten Scheren: Sie baut sich, aus dem UV kommend, langsam auf und schiebt sich zu längeren Wellenlänge hin. Nach einer gewissen Zeit hat sie ihre ursprüngliche Lage wieder erreicht (Abbildung 4.22). Es scheint so, als würde durch das Scheren die ursprüngliche Struktur verzerrt, worauf eine Relaxation zurück in den energiegunstigen Zustand stattfindet.



**Abb. 4.22** Relaxation einer bereits gescherten Probe (3 w% (+)-Menthol in C<sub>4</sub>PC, DS=2,49) nach erneutem Scheren

Die Extinktion am Reflexionsmaximum liegt typischerweise im Bereich um 0,1 und übersteigt selten den Wert 0,2. Eine vollständig ausgeprägte Selektivreflexion tritt bei den HPC-Estern selbst bei sehr dicken Proben nicht auf. Daher sind in ihren Guest-Host-Systemen, in denen ein Fluoreszenzfarbstoff eingebettet ist, eher relativ geringe Polarisationsgrade zu erwarten.

Durch längeres Lagern der Probe (mehrere Wochen oder Monate) kann die Bändertextur sich allmählich in eine parabolische Kegelschnitttextur umwandeln. Dieselbe Umwandlung erfolgt irreversibel beim Erhitzen der Probe über 60°C (vgl. Kapitel 4.3). Bei diesem Prozess verschwindet die Selektivreflexion. Im Spektrum ist nur noch eine sehr flache, aber breite Bande zu erkennen (Abbildung 4.23).



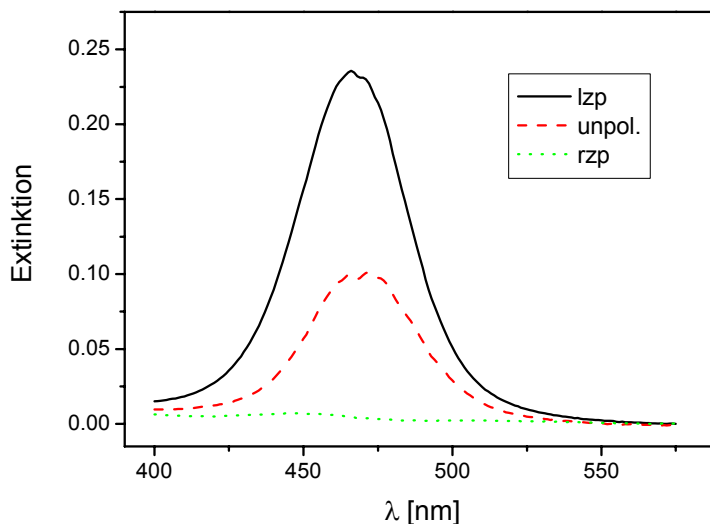
**Abb. 4.23** Vergleich der Reflexionsspektren einer Probe mit Bändertextur und parabolischer Kegelschnitttextur

Eine ähnliche Beobachtung wurde von Siekmeyer an lyotropen cholesterischen Phasen von Cellulosetricarbanilat gemacht [23]. Bei der parabolischen Kegelschnitttextur steht die Helixachse nicht senkrecht auf der Probenoberfläche, so dass dadurch weniger Licht in Richtung der Helixachse reflektiert wird. Die Fläche des Peaks sollte sich dabei nicht verändern, denn auch wenn bei der ursprünglichen Wellenlänge nun weniger Licht reflektiert wird, so wird durch die Verteilung der Verkippung der Helixachse Licht über einen sehr viel breiteren Spektralbereich reflektiert. An den HPC-Estern lässt sich diese Feststellung schlecht überprüfen, weil die verbreiterte Reflexionsbande bereits in die Absorption der Probe hineinreicht.

Festzuhalten ist, dass die Reflexionen der HPC-Ester nicht besonders intensiv waren. Und oft dauerte es geraume Zeit, bis die Bande sich aufgebaut hatte. Besonders leicht orientieren ließen sich die Derivate C<sub>4</sub>PC, weshalb ausschließlich mit ihnen weitergearbeitet wurde.

#### 4.4.2 Händigkeit der Überstruktur

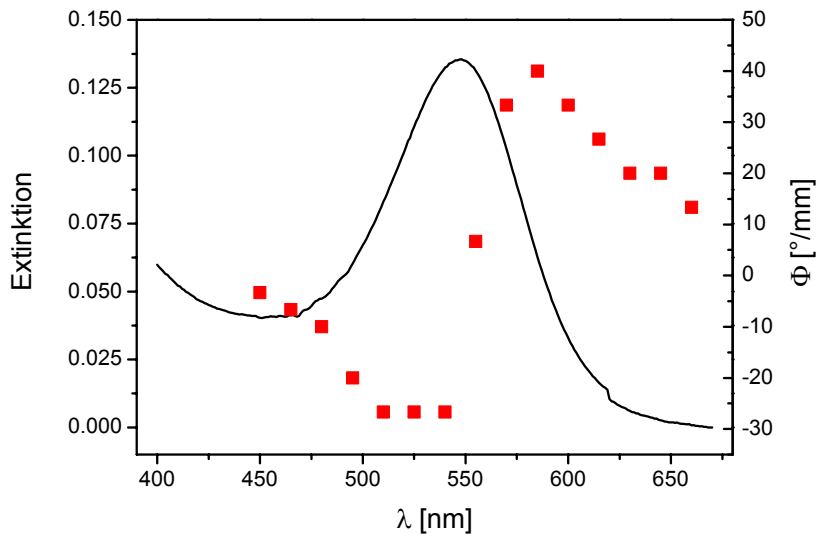
Es wurde die Händigkeit der cholesterischen Helix an C<sub>4</sub>PC-Proben mit unterschiedlichem DS bestimmt. Dazu wurden CD-Spektren aufgenommen: Mit einer Kombination aus Linearpolarisator und Viertelwellenplatte wurde zirkular polarisiertes Licht erzeugt. Es wurden Absorptionsspektren mit Licht der einen und der anderen Händigkeit aufgenommen. Dabei wurde in allen Fällen links zirkular polarisiertes Licht vom cholesterischen Film reflektiert, wie in Abbildung 4.24 exemplarisch für ein Derivat mit DS=2,9 gezeigt. Der Peak für lzp Licht ist deutlich ausgebildet, rzp wird nicht reflektiert. Unpolarisiertes Licht liefert eine Peakhöhen zwischen diesen beiden Extremen. C<sub>4</sub>PC bildet demnach unabhängig vom Substitutionsgrad eine l-Helix.



**Abb 4.24** Selektivreflexion von C<sub>4</sub>PC (DS=2,9) mit zirkular polarisiertem Licht unterschiedlicher Händigkeit und unpolarisiertem Licht

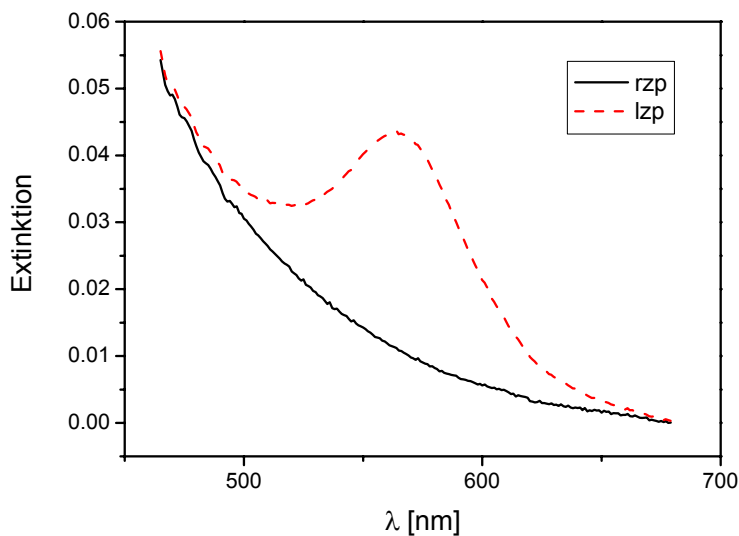
Mit dem Spektroskopieaufbau wurden auch ORD-Kurven aufgenommen. Man erhält Kurven, deren Wendepunkt ungefähr bei der Wellenlänge der Selektivreflexion liegen. Der Kurven-

verlauf bestätigt, dass es sich bei der cholesterischen Überstruktur um eine l-Helix handelt (Abbildung 4.25).



**Abb. 4.25** Selektivreflexion, detektiert mit lzp Licht und ORD-Kurve von C<sub>4</sub>PC (DS=2,60)

Von den Proben mit kovalent gebundenen Chromophoren zeigt nur C<sub>4</sub>PC-Cou eine Selektivreflexion. Sie liegt bei 564 nm und ist nicht besonders stark ausgeprägt. Auch hier liegt eine l-Helix vor (Abbildung 4.26).



**Abb. 4.26** Selektivreflexion der Probe C<sub>4</sub>PC-Cou

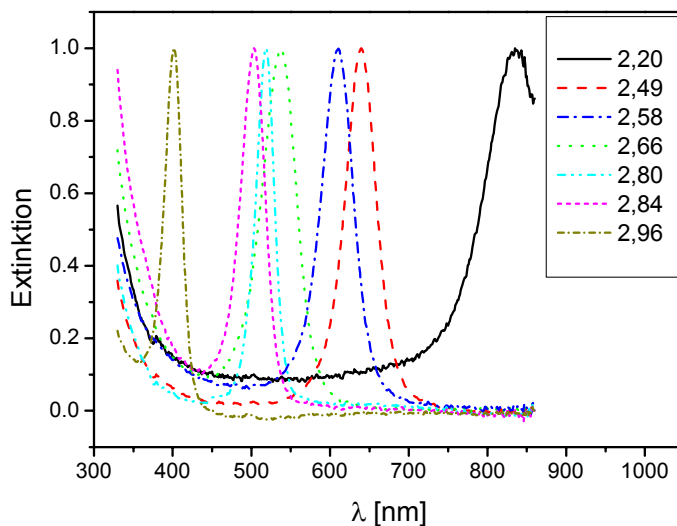
### 4.4.3 Abhängigkeit der Helixganghöhe vom Substitutionsgrad

Die Stapelhöhe der cholesterischen HPC-Ester sollten direkten Einfluss auf den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes eines eingemischten Farbstoffes haben. Um die Eigenschaften der Polymer-Farbstoff-Systeme, welche zirkular polarisiertes Licht emittieren sollen, kontrollieren zu können, müssen die Parameter genau bekannt sein, welche die Stapelhöhe beeinflussen. Zu diesem Zweck war eine ganze Reihe von C<sub>4</sub>PC-Derivaten hergestellt worden, deren DS durch unterschiedlich lange Reaktionsdauern kontrolliert worden war. Die Substitutionsgrade bewegten sich im Bereich zwischen 2,20 und 2,96. Die dazugehörigen Selektivreflexionen deckten den ganzen sichtbaren Spektralbereich ab (Abbildung 4.27).

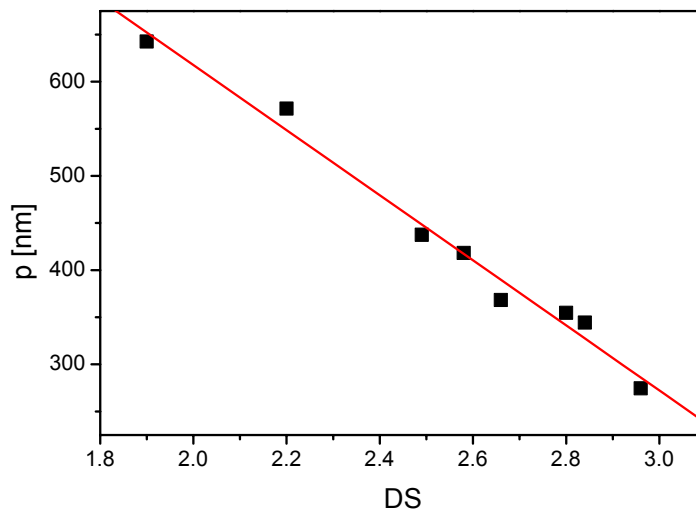
Die dazugehörigen Stapelhöhen wurden berechnet nach:

$$p = \frac{\lambda_{SR}}{\bar{n}} \quad (45)$$

Der mittlere Brechungsindex wurde mit der Wellenleitermethode unter Verwendung polarisierten Laserlichtes gewonnen. Man findet eine lineare Abhängigkeit. In Abbildung 4.28 ist bei DS=1,9 ein weiterer Messpunkt mit aufgenommen. Diese Probe hatte erst nach drei Wochen eine Selektivreflexion entwickelt.



**Abb. 4.27** Spektren verschiedener C<sub>4</sub>PC mit unterschiedlichem DS

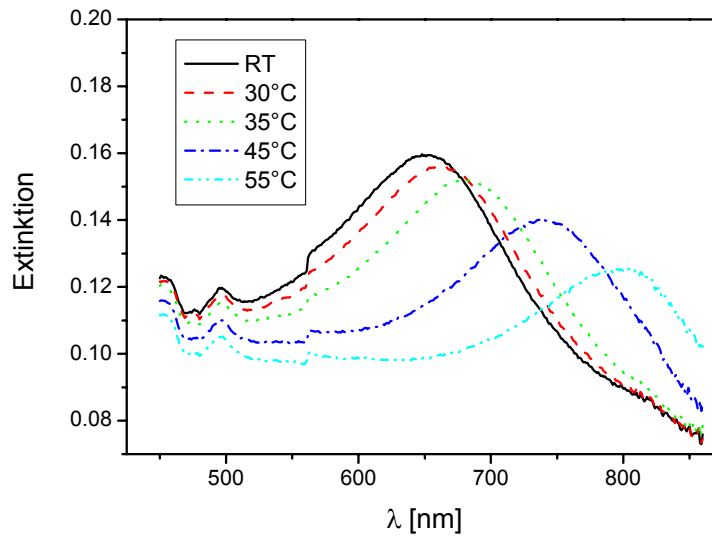


**Abb. 4.28** Ganghöhen der C<sub>4</sub>PC in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad

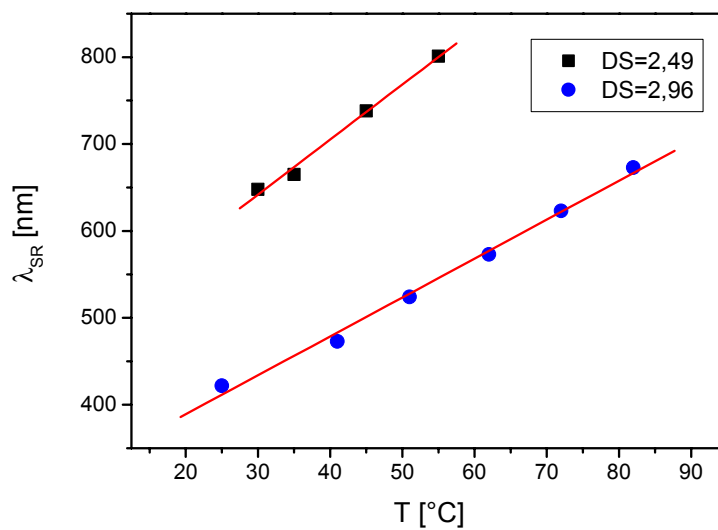
#### 4.4.4 Abhängigkeit der Helixganghöhe von der Temperatur

Eine C<sub>4</sub>PC-Probe (DS=2,49) wurde in einem temperierbaren Probenhalter absorptionsspektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen vermessen (Abbildung 4.29). Dabei ergibt sich, wie auch für eine Probe mit DS=2,96, eine lineare Zunahme der Lage der Selektivreflexion mit steigender Temperatur (Abbildung 4.30). Der Reflexionspeak wird breiter und flacher durch den Abbau der Ordnung in der cholesterischen Phase. An dem Derivat mit DS=2,96 wurde gefunden, dass oberhalb von 80°C der Reflexionspeak nahezu ganz verschwindet. Bei dieser Temperatur findet die Umwandlung der Bändertextur in eine parabolische Kegelschnitttextur statt mit der schon beschriebenen Veränderung des Reflexionspeaks (Kap. 4.4.1). Die Verschiebung der Selektivreflexion kommt also einer Entdrillung der Helix bei steigender Temperatur gleich. Für andere Cellulosederivate ist sowohl eine Zu- als auch eine Abnahme der Wellenlänge der Selektivreflexion gefunden worden. Bei manchen kommt es auch zu einer Inversion der Händigkeit, wenn die Temperatur sich ändert [24].





**Abb. 4.29** Selektivreflexion einer C<sub>4</sub>PC (DS=2,49) bei verschiedenen Temperaturen



**Abb. 4.30** Lineare Zunahme der Ganghöhe mit der Temperatur

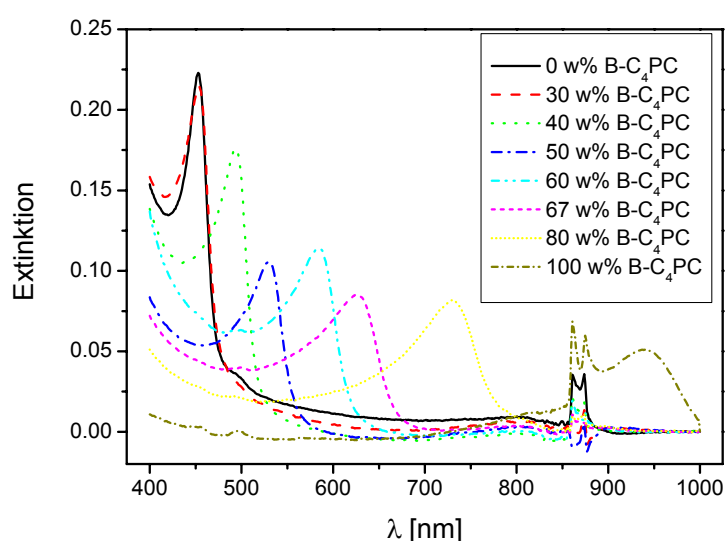
Verschiedene Modelle beschreiben die Temperaturabhängigkeit. Keating hat in einer theoretischen Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe in Analogie zur thermischen Ausdehnung eines Körpers behandelt [25]. Aus dem Modell folgt, dass die Ganghöhe mit zunehmender Temperatur abnimmt. Goossens [26] sagte anhand eines Modells, das die cholesterische Struktur als das Ergebnis einer anisotropen Dispersionsenergie zwischen chiralen Mesogenen behandelt, eine Unabhängigkeit der Helixhöhe von der Temperatur voraus. Eine Theo-

rie, die sowohl die Zu- auch als die Abnahme der Ganghöhe einschließt, wurde von Lin-Liu et al. entwickelt [27]. Die Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe wird darin bestimmt durch die Form und die Position des zwischenmolekularen Potentials als Funktion des zwischenmolekularen Verdrillungswinkels.

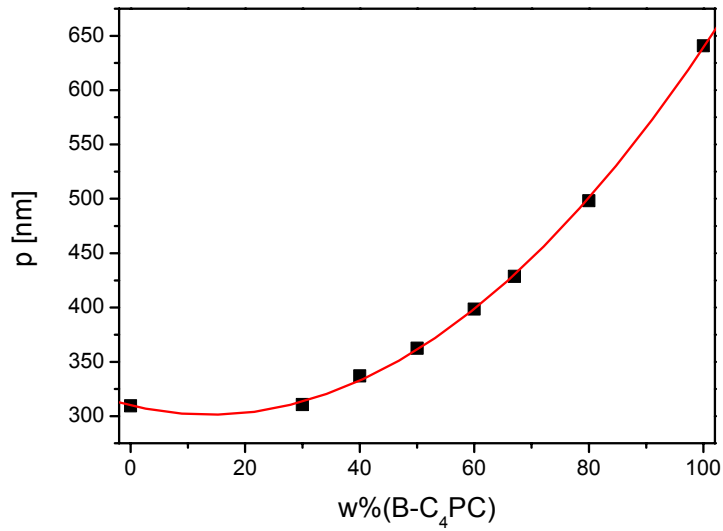
#### 4.4.5 Verlauf der Helixganghöhe mit dem Mischungsverhältnis in Polymerblends

Die HPC-Ester mit rein aliphatischen Seitenketten ließen sich untereinander mischen, solange die Längen ihrer Seitenketten einander ähnelten. Völlig unproblematisch ließen sich Derivate mit derselben Estergruppe, aber mit unterschiedlichem DS mischen. Zwei Reihen wurden präpariert. Zum einen eine Mischungsreihe aus zwei unterschiedlichen C<sub>4</sub>PC mit DS=2,89 und DS=2,03. Des weiteren eine Reihe aus C<sub>4</sub>PC und C<sub>5</sub>PC. Alle Mischungen zeigten, genauso wie die Einzelkomponenten, eine Selektivreflexion nach Scherung zwischen zwei Glasplättchen. Die Texturen ähneln denen der Reinstoffe. Inhomogenitäten sind im Polarisationsmikroskop nicht zu erkennen.

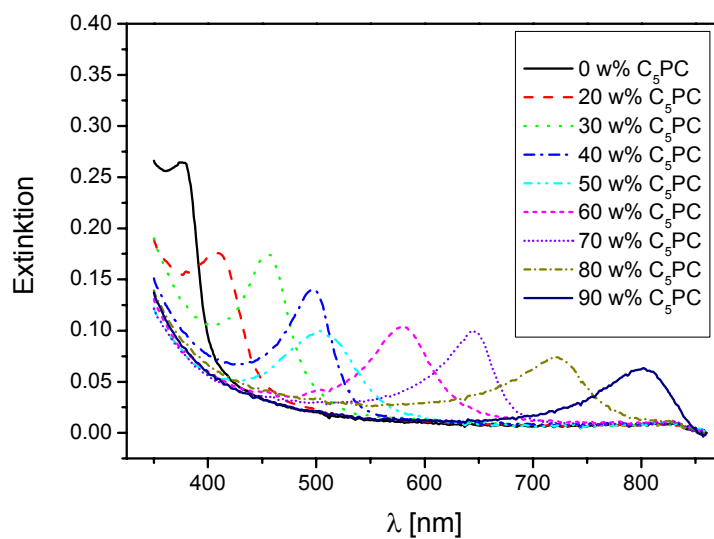
Die Selektivreflexionen der Mischungen liegen zwischen denen der Einzelkomponenten (Abbildungen 4.31 und 4.33). Die dazugehörigen Ganghöhen wurden berechnet und in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen (Abbildungen 4.32 und 4.34).



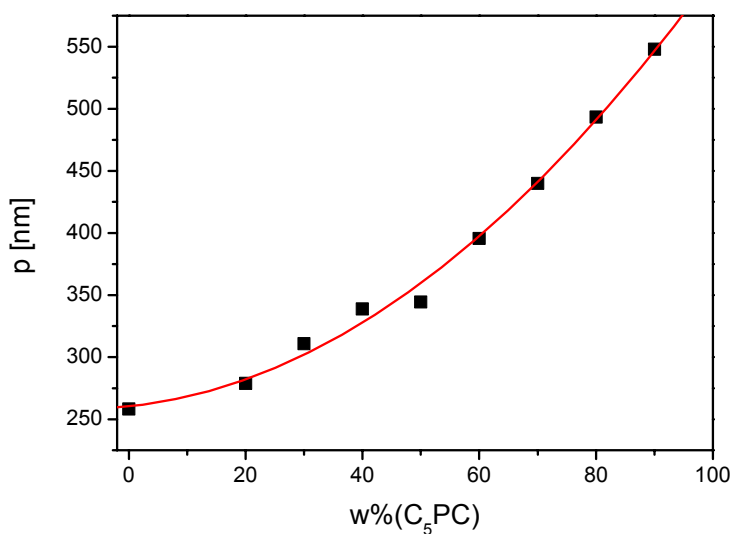
**Abb. 4.31** Selektivreflexionen von Blends A-C<sub>4</sub>PC (DS=2,89)/B-C<sub>4</sub>PC (DS=2,03) in verschiedenen Mischungsverhältnissen



**Abb. 4.32** Helixganghöhen von Blends A-C<sub>4</sub>PC (DS=2,89)/B-C<sub>4</sub>PC (DS=2,03) in verschiedenen Mischungsverhältnissen



**Abb. 4.33** Selektivreflexionen von Blends C<sub>4</sub>PC/C<sub>5</sub>PC in verschiedenen Konzentrationen



**Abb. 4.34** Helixganghöhen von Blends  $C_4PC/C_5PC$  in verschiedenen Konzentrationen

In beiden Fällen ergab sich ein nichtlinearer Zusammenhang, der auf eine molekulare Mischbarkeit der beiden Komponenten hindeutet. Solche nichtlinearen Korrelationen wurden bereits bei Mischungen anderer cholesterischer Verbindungen experimentell gefunden und theoretisch beschrieben [28,29]. Die Änderung der Ganghöhe wird bestimmt von der Konzentrationsabhängigkeit der Dispersionsenergie, also der Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen.

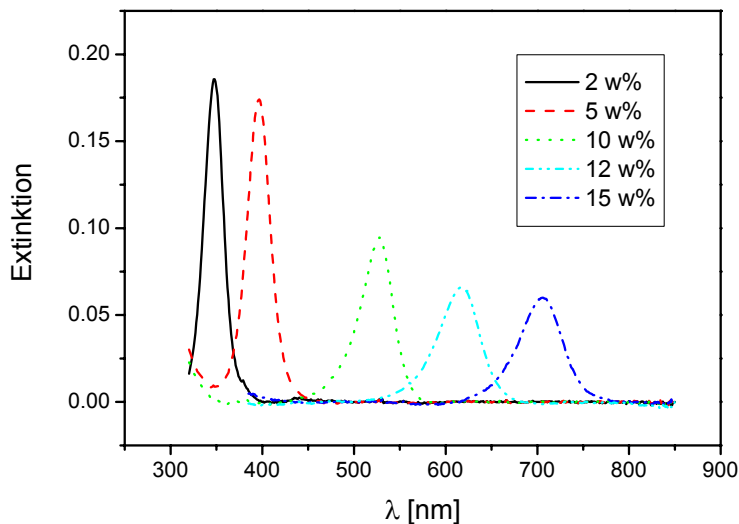
#### 4.4.6 Abhängigkeit der Ganghöhe von der Konzentration eines Dotanden

Um den Einfluß von chiralen Gastmolekülen auf die Ganghöhe zu untersuchen, wurde  $C_4PC$  mit einem DS von 2.9 mit (-)-, (+)- und rac-Menthol gemischt. Die Wahl fiel dabei auf ein  $C_4PC$  mit hohem Substitutionsgrad, da in diesem Fall die Lage der Selektivreflektion mit 290 nm im UV-Bereich ist. Da die Bemischung von Menthol zu einer Vergrößerung der Ganghöhe und somit zu einer Verschiebung der Selektivreflexion hin zu längeren Wellenlängen führt, konnte mit dem gewählten  $C_4PC$  die Lage des Reflexionspeaks weitgehend im sichtbaren Bereich verfolgt werden.

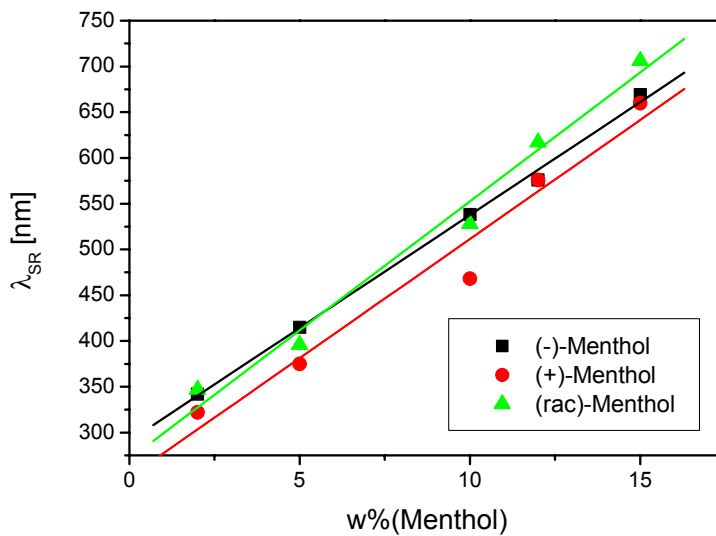
Es wurden jeweils Proben mit 2, 5, 10, 12 und 15 %w Menthol der beiden Enantiomere und des Racemats präpariert und vermessen. Für die Mischungen mit dem racemischen Menthol sind die Selektivreflexionen in Abbildung 4.35 dargestellt. Es wurde ein linearer Zusammen-

hang zwischen Dotandenkonzentration und Helixganghöhe gefunden, unabhängig von der Art des verwendeten Menthols (Abbildung 4.36) [30]. Die Händigkeit der cholesterischen Überstruktur wurde für die beiden Menthol-Enantiomere und das Racemat bei einer Konzentration von 5 w% in C<sub>4</sub>PC (DS=2,9) untersucht. Es zeigte sich in allen Fällen eine l-Helix, so wie beim undotierten Reinstoff.

Somit spielt die Chiralität und damit das Quadrupolmoment der Gastsubstanz keine Rolle in der Steuerung der Ganghöhe des Systems.



**Abb. 4.35** Selektivreflexion bei C<sub>4</sub>PC (DS=2,9) mit verschiedenen Anteilen (rac)- Menthol



**Abb. 4.36** Lage der Selektivreflexion von C<sub>4</sub>PC (DS=2,9) in Abhängigkeit des Menthol-Anteils bei verschiedenen Händigkeiten des Menthols

Der gefundene lineare Zusammenhang zwischen Mentholkonzentration und Lage der Selektivreflexion unabhängig von der chiralen Information überrascht, wenn man ihn mit Ergebnissen anderer Arbeiten vergleicht. Dort treten deutliche Effekte durch Quadrupolmomente chiraler Substanzen in cholesterischen Systemen auf.

So wurde in Untersuchungen eines niedermolekularen nematischen Systems (MBBA, p-Methoxybenzyliden-p'-n-butylanilin) mit (-)-Menthol eine Induzierung einer cholesterischen Phase in bestimmten Konzentrationsbereichen gefunden. Dabei wurde ein stark gekrümmter Verlauf der Ganghöhe mit der Mentholkonzentration in einem engen Mischungsbereich zwischen 1% und 4% Mentholgehalt beobachtet [31].

Untersuchungen an Mischungen niedermolekularer cholesterischer Systeme miteinander bzw. mit niedermolekularen nematischen Systemen ergaben (teilweise sogar zweifache) Umkehrungen des Helixdrehsinns bei Betrachtung des gesamten Mischungsbereichs [29].

Die Beimischung von Menthol bietet somit eine Möglichkeit zur Steuerung der Ganghöhe des Systems, die sich auf diese Weise mehr als verdoppeln lässt. Ein größerer Anteil an Menthol lässt sich nicht mehr in C<sub>4</sub>PC lösen, jenseits von 15 %w kommt es zu einer Entmischung.

#### 4.4.7 Solvatochromie eines eingemischten Cumarin-Farbstoffes

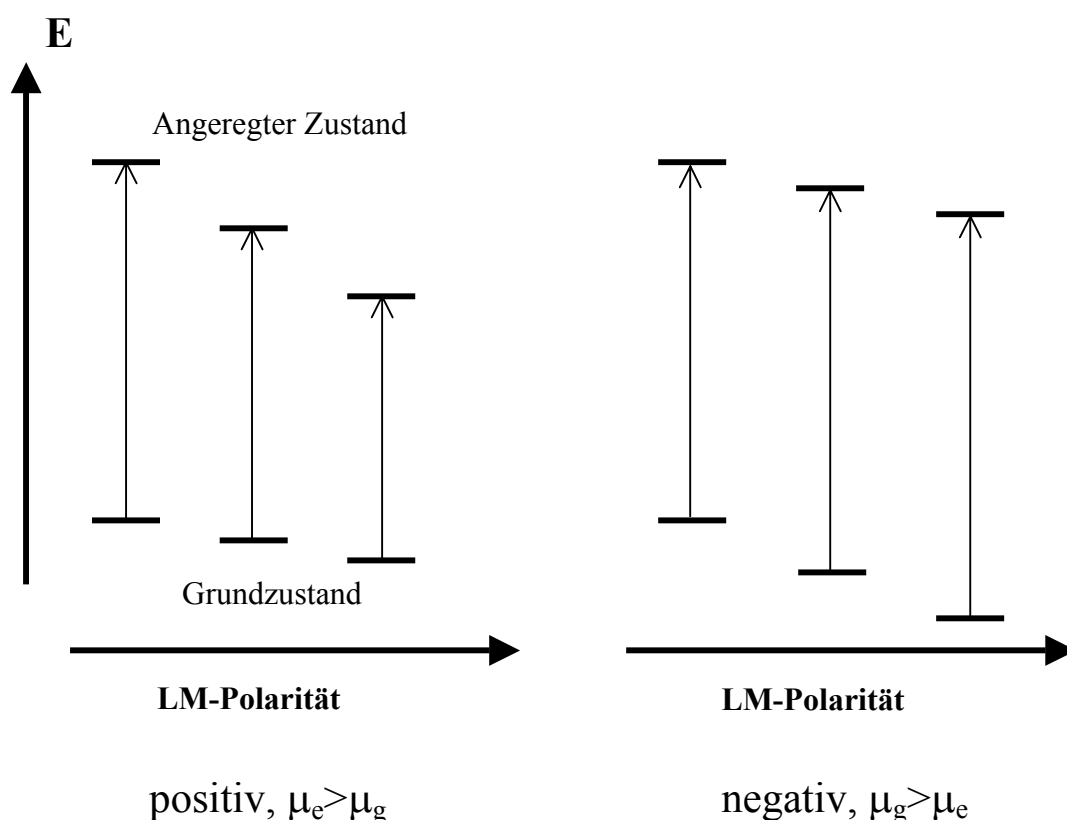
Nach der Beeinflussung der Matrixeigenschaften stellt sich nun die Frage, ob man auch Einfluss auf die Emission des Farbstoffes nehmen kann. Zum einen legt die Wahl eines bestimmten Farbstoffes die Fluoreszenzwellenlänge fest. Andererseits aber können Wechselwirkungen zwischen Matrix und eingelagertem Gastmolekül dessen Eigenschaften beeinflussen.

Als Solvatochromie bezeichnet man das Phänomen, dass Absorptions- und Fluoreszenzspektren von chemischen Verbindungen durch das sie umgebende Medium in ihrer Lage und eventuell auch ihrer Form beeinflusst werden. Verschiebt sich die Lage einer Absorptionsbande mit zunehmender Lösungsmittelkonzentration ins Kurzwellige (hypsochrom), spricht man von einer negativen Solvatochromie. Umgekehrt wird eine Rotverschiebung (bathochrom) als positive Solvatochromie bezeichnet [32]. Der Grund für das Auftreten von solvatochromen Effekten ist eine unterschiedliche Stabilisierung des Moleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Ein Molekül in Lösung wird durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stabilisiert, beispielsweise durch nicht-spezifische zwischenmolekulare Kräfte (Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Dispersionskräfte) oder spezifische zwischenmolekulare Kräfte (Wasser-

stoffbrücken, Elektronenpaardonor-Akzeptor-Wechselwirkung). In der Solvathülle sind die Lösungsmittelmoleküle so ausgerichtet, dass sich das gelöste Molekül bei minimaler Energie im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet.

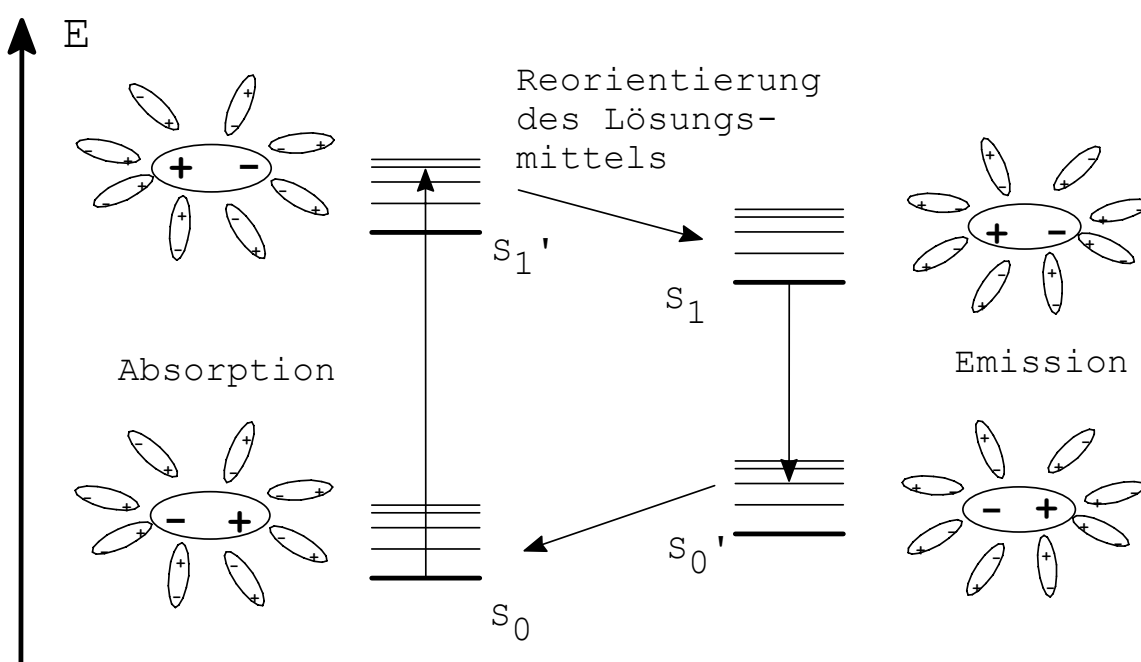
Wird ein Molekül elektronisch angeregt, ändert sich sein permanentes Dipolmoment. Das Dipolmoment des angeregten Zustandes  $\mu_e$  kann im Vergleich zum Dipolmoment des Grundzustandes  $\mu_g$  zu- oder abnehmen. Ist der erste angeregte Zustand (der Franck-Condon-Zustand) bei zunehmender Lösungsmittelpolarität besser solvatisiert als der Grundzustand ( $\mu_e > \mu_g$ ), beobachtet man positive Solvatochromie. Der umgekehrte Fall, der Grundzustand wird stärker stabilisiert als der angeregte Zustand ( $\mu_e < \mu_g$ ), führt zur negativen Solvatochromie (Abbildung 4.37). Je größer die Änderung des Dipolmomentes ist, desto stärker macht sich der Solvatochromieeffekt bemerkbar.



**Abb. 4.37** Energieschemata des positiven und negativen Solvatochromieeffektes

Das Franck-Condon-Prinzip besagt, dass während der elektronischen Umverteilung des Übergangs die Atome des angeregten Moleküls und auch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle sich in Ruhe befinden. Das angeregte Molekül befindet sich also in einer nicht relaxierten

Lösungsmittelumgebung in einem Ungleichgewichtszustand. Ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes höher als die Relaxationszeit der Solvathülle, tritt auch in der Fluoreszenz ein Solvatochromieeffekt auf. Die Lösungsmittelmoleküle lagern sich dann so um, dass wieder ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Die Energie des angeregten Zustandes wird um einen gewissen Betrag abgesenkt. Durch die Emission wird ein Grundzustand erreicht, der sich wiederum nicht im Gleichgewicht mit seiner Lösungsmittelumgebung befindet. Erst nach Reorganisation der Solvathülle wird wieder der relaxierte Grundzustand erreicht (Abbildung 4.38).



**Abb. 4.38** Energieschema für die Lösungsmittelrelaxation bei elektronischen Übergängen

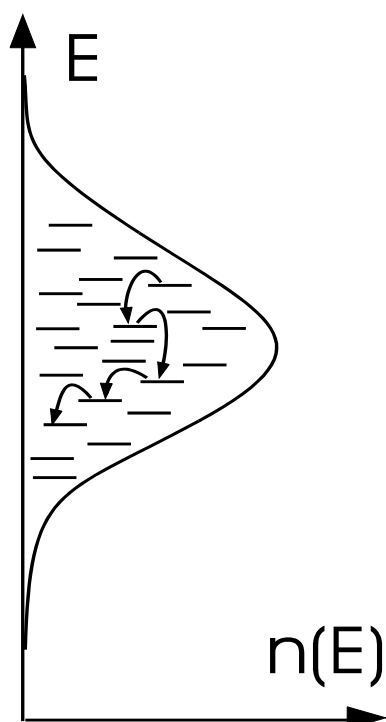
Für den Fall  $\mu_e > \mu_g$  wird der angeregte Zustand durch eine zunehmende Lösungsmittelpolarität stärker abgesenkt als der Grundzustand. Das emittierte Photon besitzt eine deutlich geringere Energie als das absorbierte Photon, und man findet dann außergewöhnlich starke Stokes-Verschiebungen [33].

In festen Lösungen, beispielsweise in verglasten amorphen Polymeren, sollte die Beweglichkeit, die für die Umorientierung der Umgebung des Chromophors von Bedeutung ist, stark eingeschränkt sein. Auch die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist wahrscheinlich durch den zunehmenden Einfluss nichtstrahlender Relaxationskanäle verkürzt. Ein Solvatochromieeffekt in Polymerfilmen sollte sich also weniger deutlich äußern als in niedermolekularen



Lösungsmitteln. Trotzdem wurde Solvatochromie an Polymer-Farbstoff-Systemen beobachtet [34-36].

In festen, amorphen Matrices kann aber auch ein anderer Relaxationseffekt auftreten, ein „vorgetäuschter“ Solvatochromieeffekt. In einem amorphen Film ist im Gegensatz zu einer niedermolekularen Lösung die Umgebung eines jeden Chromophors unterschiedlich, und damit auch die Stabilisierung durch die Umgebung. Die Farbstoffmoleküle nehmen eine energetische Verteilung ein, die man als Zustandsdichteverteilung (DOS, density of states) bezeichnet [37]. Die Energie eines Moleküls entspricht einem Zustand in dieser gaußförmigen Verteilung [38]. Regt man nun einen Zustand im oberen Teil der DOS an, so relaxiert die Anregungsenergie innerhalb ihrer Lebensdauer energetisch bergab (Abbildung 4.39). Man beobachtet eine im ps-Bereich zeitabhängige bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums [39]. Der „vorgetäuschte“ Solvatochromieeffekt ist ebenfalls von der Matrixpolarität abhängig. Der Einfluss der Matrixpolarität auf die Breite der DOS-Verteilung wurde theoretisch und experimentell untersucht [40,41].



**Abb. 4.39** Relaxation innerhalb der DOS

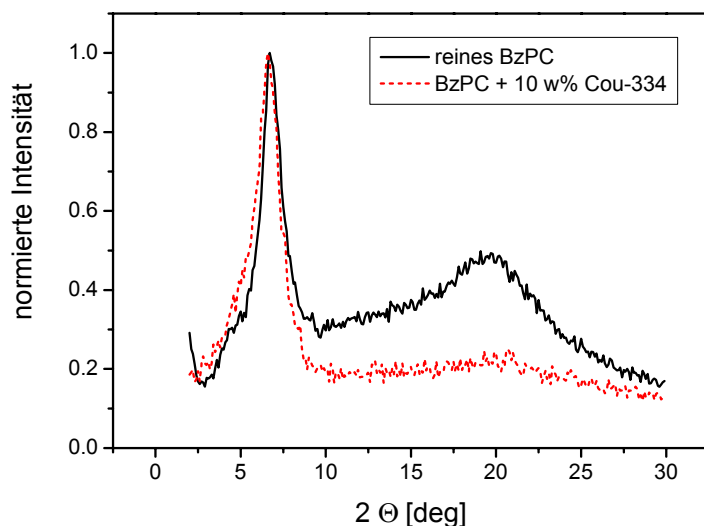
### Untersuchte Systeme und ihre Mischbarkeit

Von den synthetisierten HPC-Estern wurden vier ausgewählt, in denen Cumarin 334 in unterschiedlicher Konzentration eingemischt wurde: C<sub>3</sub>PC und C<sub>12</sub>PC als Derivate mit aliphatischen Resten unterschiedlicher Länge sowie die beiden aromatischen Derivate BzPC und BBPC. Die Glastemperaturen der Polymere sind in Tabelle 4.2 gegeben.

**Tab. 4.2** Glastemperaturen der untersuchten Derivate

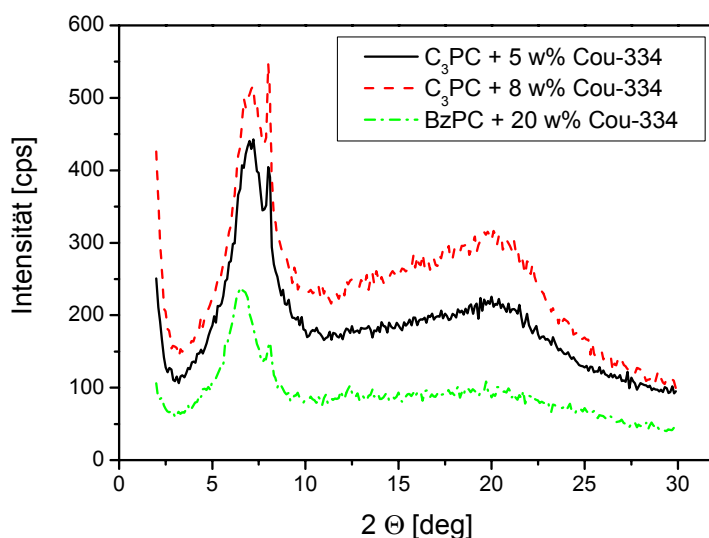
Derivat	T <sub>g</sub> [°C]
C <sub>12</sub> PC	-55
C <sub>3</sub> PC	-20
BzPC	17
BBPC	65

In den Derivaten war, je nach Charakter der Seitenkette, Cumarin in unterschiedlichen Konzentrationen löslich. Aromatische Gruppen ermöglichten eine deutlich höhere Aufnahme des Farbstoffes als die aliphatischen Seitenketten. In BzPC beispielsweise lässt sich bis zu 10 w% Cumarin 334 einmischen, ohne dass eine Entmischung auftritt oder die Struktur des Polymers deutlich verändert wird. Abbildung 4.40 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Polymer-Farbstoff-Systems im Vergleich mit dem reinen Polymer. Der Peak bei  $2\Theta=6,6^\circ$ , welcher die Schichtstruktur widerspiegelt (vgl. Kapitel 4.3) ist noch deutlich vorhanden. Seine Position hat sich fast unmerklich in Richtung kleinerer Winkel verschoben. Man kann also davon ausgehen, dass das Cumarinderivat homogen im Polymer gelöst ist und dessen Schichtstruktur nur um einen geringen Betrag aufgeweitet hat, ohne sie zu zerstören. Die Farbstoffmoleküle sind also wahrscheinlich innerhalb der Schichten lokalisiert, wo sie gut mit den Seitenketten in Wechselwirkung treten können.



**Abb. 4.40** Röntgendiffraktogramm für reines BzPC und eine Mischung mit 10 w% Cou-334

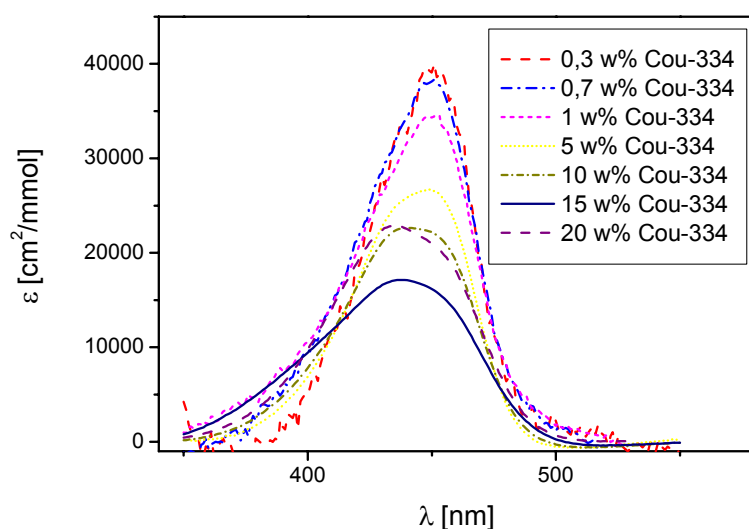
In einer eher aliphatisch geprägten Umgebung sind diese Wechselwirkungen minimiert. Das Polymer kann weniger Farbstoff aufnehmen, wie Abbildung 4.41 für das Derivat  $C_3PC$  mit verschiedenen Cumarinkonzentrationen zeigt. Bereits für 5 w% Cou-334 in  $C_3PC$  erscheint bei  $2\Theta=8^\circ$  ein scharfer Peak, der vom Coumarin 334 stammt und mit zunehmender Konzentration an Intensität gewinnt. Die kritische Konzentration, bei der die Entmischung einsetzt, hängt vom chemischen Charakter der Matrix ab. Für BzPC beispielsweise erscheint der Coumarin-Peak erst bei 20 w%. Unterhalb dieser Konzentrationen sollte der Farbstoff mit dem Polymer molekular gemischt vorliegen.



**Abb. 4.41** Röntgendiffraktogramm für phasenseparierte Cellulosederivat-(Cou-334)-Systeme

### Absorptionsspektren

Die Absorptionsbande des Cou-334 in den Polymerfilmen erscheint relativ breit und zeigt keine Feinstruktur. Bei einer Konzentrationsänderung ändert sich ihre Lage und Form kaum (Abbildung 4.42). Auch bei hohen Konzentrationen liegen keine Assoziate im Grundzustand vor, die durch eine gegenseitige Stabilisierung bei niedrigeren Energien absorbieren sollten. Die Linearität des Lambert-Beer-Gesetzes ist nur bei sehr geringen Konzentrationen (bis 1 w%) annähernd gegeben.

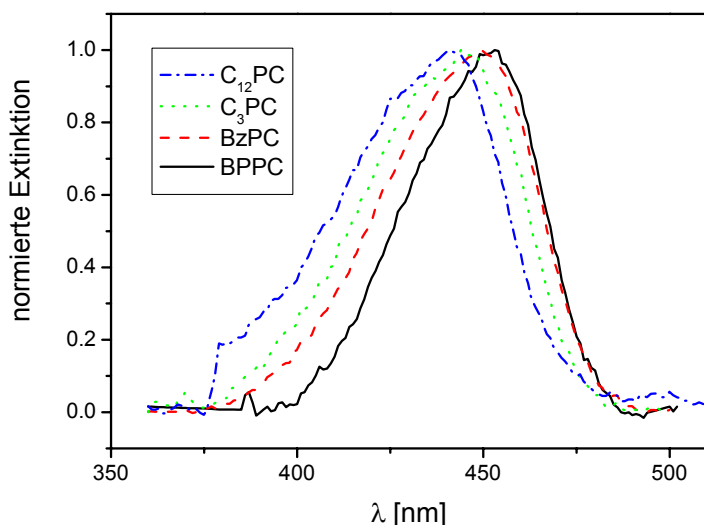


**Abb. 4.42** Absorptionsspektren von Cou-334 in BzPC-Filmen bei unterschiedlichen Konzentrationen

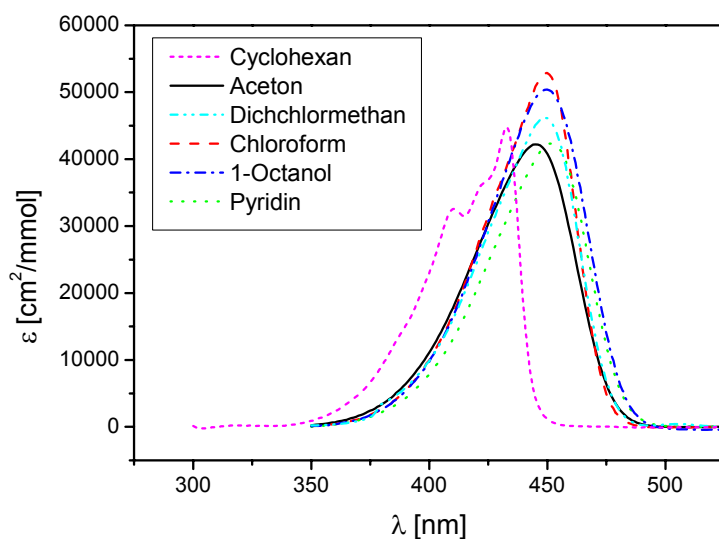
In den vier ausgewählten Cellulosederivaten mit unterschiedlichen Seitenketten verschiebt sich die Absorption bei einer festen Konzentration von 1 w% über einen Bereich von 12 nm (Abbildung 4.43). Ein deutlicher Solvatochromieeffekt ist also zu beobachten. In den aromatischen Derivaten ist die Absorption im Vergleich zu den aliphatischen Estern bathochrom verschoben. Um das Ausmaß der Verschiebung besser beurteilen zu können, wurden Absorptionsspektren des Cumarin 334 in niedermolekularen Lösungsmitteln aufgenommen (Abbildung 4.44). Auch hier finden sich wieder breite Absorptionsbanden, wie in den Polymersystemen. Die Verschiebung beträgt hier 25 nm, ist also deutlicher ausgeprägt als in den Cellulosederivaten. Die Lösungsmittelpolarität der niedermolekularen Lösungsmittel ändert sich aber sicherlich auch in einem größeren Maße. Die Dielektrizitätskonstanten bewegen sich zwischen 2 (Cyclohexan) und 21 (Aceton). Solch eine Differenz kann nicht alleine durch den Austausch eines aliphatischen Substituenten gegen eine aromatische Gruppe geleistet werden.

Unter diesem Gesichtspunkt ist die Verschiebung des Maximums der Polymer-Farbstoff-Systeme durchaus ein beträchtlicher Effekt.

In Cyclohexan zeigt das Absorptionsspektrum von Cou-334 eine gewisse vibronische Feinstruktur. Ähnliche Ergebnisse sind bereits bekannt [42]: Durch steigende Polarität des Lösungsmittels verschwindet die Feinstruktur. Die Spektren des in den Polymeren gelösten Farbstoffes zeigen solch eine Feinstruktur nicht, obwohl auch hier eine Kohlenwasserstoffumgebung vorliegt.



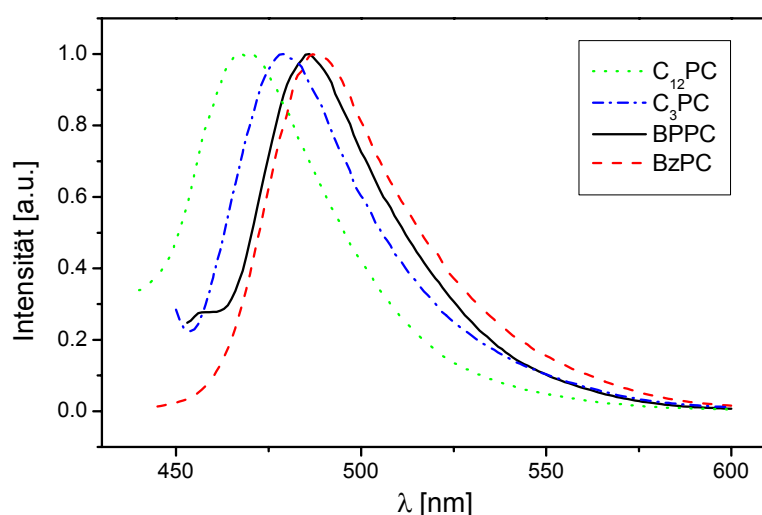
**Abb. 4.43** Absorptionsspektren von Cou-334 in verschiedenen HPC-Estern (1 w%) mit unterschiedlichen Seitenketten



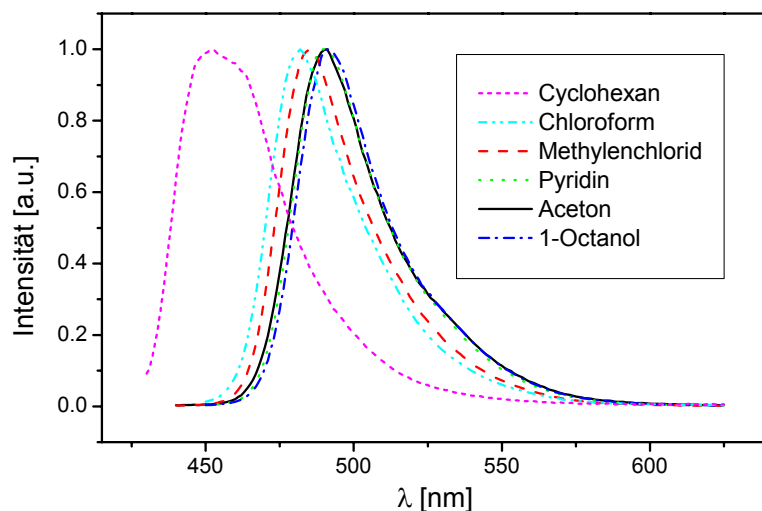
**Abb. 4.44** Absorptionsspektren von Cou-334 in verschiedenen niedermolekularen Lösungsmitteln

### Fluoreszenzspektren

Auch in der Fluoreszenz findet sich bei den Systemen mit 1 w% Cou-334 ein Solvatochromieeffekt, der mit einer Verschiebung von 20 nm sogar noch etwas deutlicher ausgeprägt ist als in der Absorption (Abbildung 4.45). Wiederum sind die Spektren des Cou-334 in den aromatischen Seitenkettensystemen bathochrom im Vergleich zu den aliphatischen Derivaten verschoben. Ein Vergleich mit den Spektren des Cou-334 in niedermolekularer Lösung (Abbildung 4.46) zeigt, dass auch dort die Verschiebung größer ist als in der Absorption; ein Phänomen, das aus der Literatur bekannt ist [43]. Außerdem umfasst die Verschiebung der Fluoreszenz in niedermolekularen Lösungsmitteln einen größeren Wellenlängenbereich als in den Cellulosederivaten, analog zur Absorption.



**Abb. 4.45** Fluoreszenzspektren von Cou-334 in verschiedenen Cellulosederivaten (Konzentration 1 w%)



**Abb. 4.46** Fluoreszenzspektren von Cou-334 in verschiedenen niedermolekularen Lösungsmitteln

Sowohl in der Absorption als auch in der Emission treten deutliche Solvatochromieeffekte auf. Sie sollten verbunden sein mit Relaxationsprozessen in der Nachbarschaft des angeregten Chromophors, welche die Lebensdauer des angeregten Zustandes (Größenordnung: Nanosekunden) nicht überschreiten sollten. Mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels sollten Solvatochromieeffekte demnach weniger stark ausgeprägt sein und in einem festen, glasartigen Zustand nahezu ganz unterdrückt sein.

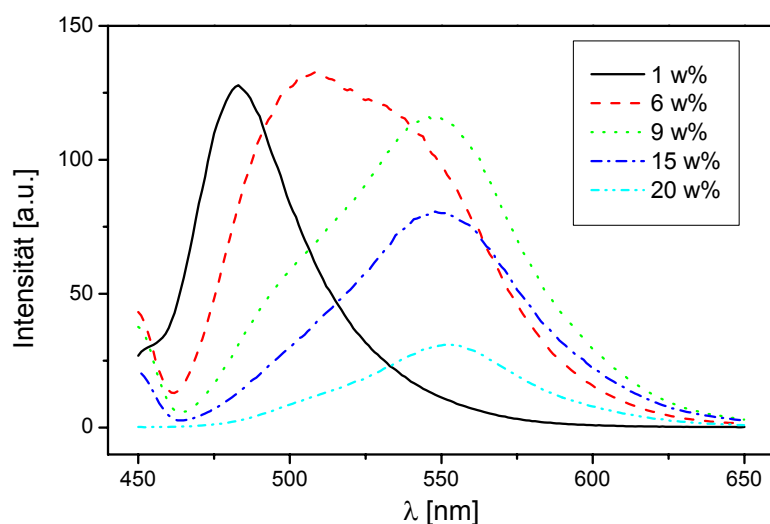
Zwar sind auch im Glaszustand Relaxationsmechanismen bekannt [44], aber sie sollten nicht auf einer Nanosekunden-Skala ablaufen. So könnten beispielsweise lokale Umlagerungen stattfinden oder Reorientierungen des Chromophors im freien Volumen. Ein weiterer Relaxationsmechanismus ist die energetische Relaxation innerhalb der DOS.

Diskutiert wurde auch ein Mechanismus, bei dem das erhöhte Dipolmoment des angeregten Chromophors eine Polarisierung der umgebenden Gruppen hervorruft, welche wiederum ein Umverteilung der Ladung des angeregten Zustandes ermöglicht. Dieser elektronische Mechanismus sollte sehr viel schneller stattfinden als eine mit Moleküluumlagerungen verbundene Relaxation.

Die Glastemperaturen der untersuchten Polymere decken einen breiten Bereich ab. Bei den aliphatischen Derivaten sollte eine gewisse Beweglichkeit gegeben sein, die Glastemperaturen der aromatischen Ester liegen bei Raumtemperatur und darüber. Die beobachtete Verschiebung könnte also auf unterschiedlich starke Stabilisierung durch unterschiedliche Beweglich-

keiten zu erklären sein. Allerdings tritt die stärkste Rotverschiebung bei den aromatischen Derivaten auf. Daher erscheint ein induktiver Mechanismus wahrscheinlicher, bei dem die Polarisierbarkeit der Seitengruppen die entscheidende Rolle spielt. Hierbei sollten die aromatischen Gruppen einen größeren Effekt zeigen als die aliphatischen.

Eine sehr viel größere Verschiebung findet sich in den Cellulose-Systemen, wenn man die Konzentration des Farbstoffes auf mehrere Gewichtsprocente erhöht. Abbildung 4.47 zeigt die Spektren für das aromatische Derivat BzPC, in welchem der Cumarinfarbstoff bis zu 20 w% löslich ist. Zuerst verschiebt sich die Emissionsbande deutlich und verbreitert sich, dann geht sie über in ein zweites Maximum über, das im Vergleich zur ursprünglichen Bande um gut 70 nm bathochrom verschoben ist. Die Intensität nimmt mit steigender Konzentration deutlich ab.

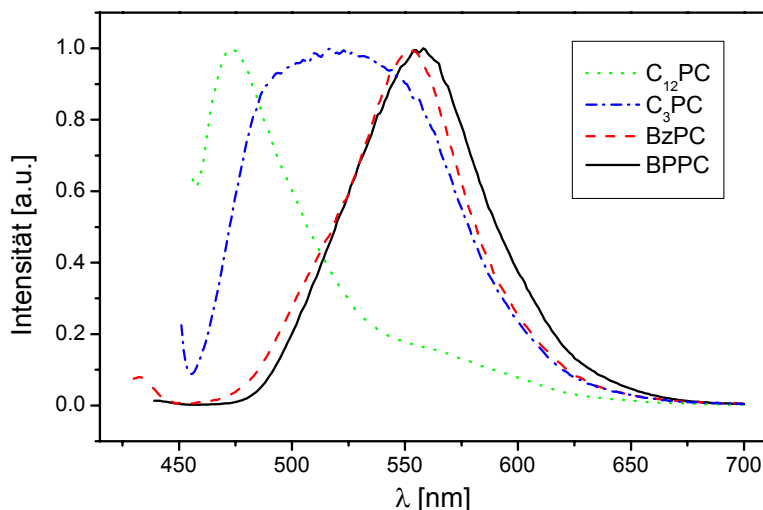


**Abb. 4.47** Fluoreszenzspektren für Cou-334/BzPC bei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die Bildung von Excimeren. Excimere sind Dimere, die nur im angeregten Zustand stabil sind, nicht aber im Grundzustand [45]. Damit Excimere im angeregten Zustand entstehen können, müssen sich zwei Moleküle in geeigneter Geometrie zueinander befinden: Abstand und Orientierung zueinander müssen die Dimerbildung bei der Anregung ermöglichen. Die Wahrscheinlichkeit dafür steigt mit der Konzentration der Farbstoffmoleküle im Polymer, wodurch die konzentrationsabhängige Verschiebung der Emissionsbande zu erklären ist. Die vollständige Verschiebung des Maximums kann nur erfolgen, wenn eine ausreichend hohe Konzentration des Farbstoffes im Polymerfilm erreicht



wird. Für die aliphatischen Systeme ist bei einem Farbstoffanteil von 20 w% keine oder nur eine teilweise Verschiebung zu beobachten (Abbildung 4.48). Hier setzt schon bei relativ geringen Farbstoffmengen eine Phasentrennung ein, so dass der Anteil des molekular gelösten Cumarinderivats die kritischen Konzentration, welche zur Excimerbildung nötig ist, nicht erreicht werden kann.



**Abb. 4.48** Abhängigkeit der Excimeremission von der chemischen Natur der Polymermatrix bei 20 w% Cou-334

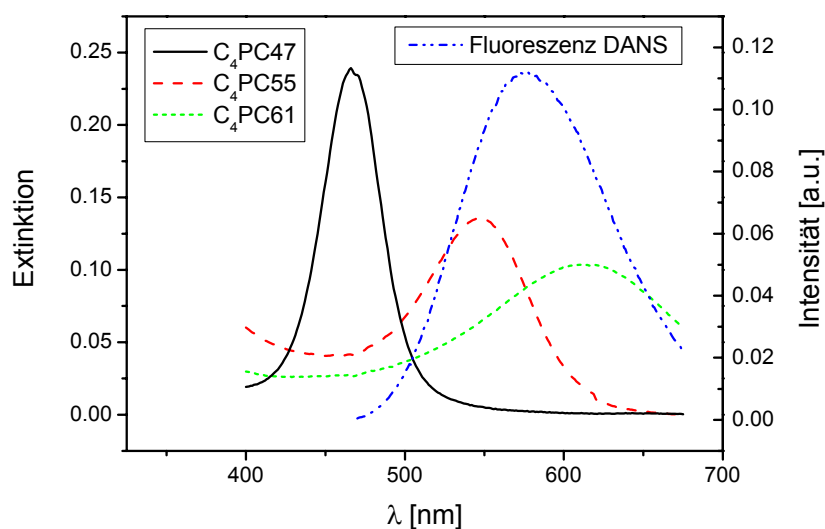
#### 4.4.8 Zirkular polarisierte Fluoreszenz der aliphatischen HPC-Ester mit eingemischtem Farbstoff

Drei Cellulosederivate C<sub>4</sub>PC mit unterschiedlichem DS wurden ausgewählt. Die Lage der Selektivreflexion ist in Tabelle 4.3 angegeben. Die dazugehörigen Spektren (ohne Farbstoff) finden sich in Abbildung 4.49. Ein Emissionsspektrum des Farbstoffes in einem Cellulosederivat wurde ebenfalls abgebildet. Zwei der Reflexionsbanden liegen im Bereich der Emissionsbande des DANS. Für diese beiden Systeme ist eine erhöhte Zirkularpolarisation zu erwarten. Die Probe mit der niedrigsten Wellenlänge der Selektivreflexion sollte den Polarisationsgrad kaum oder gar nicht beeinflussen.

Der Farbstoff DANS wurde in zwei Konzentrationen eingemischt: 0,2 w% und 0,02 w%. In den Proben mit der höheren Farbstoffkonzentration kristallisierte der Farbstoff aus, wie man im Polarisationsmikroskop erkennen konnte.

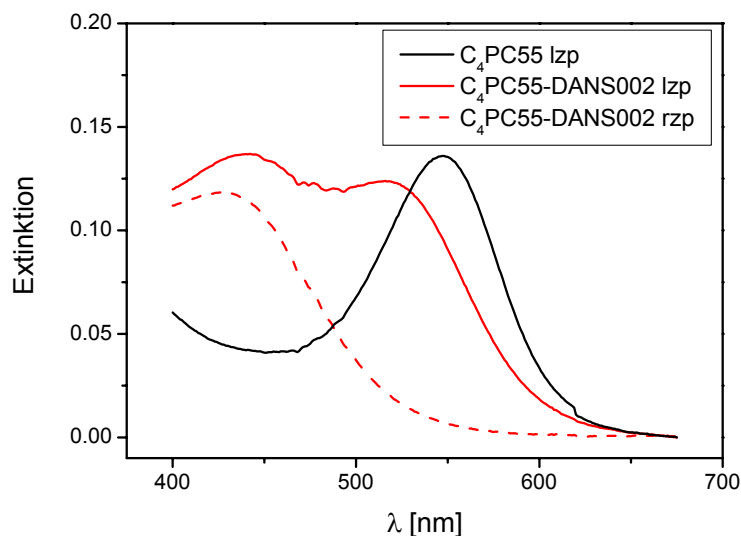
**Tab. 4.3** Namen der verwendeten C<sub>4</sub>PC-Matrices

Probe	DS	$\lambda_{SR}$ [nm]
C <sub>4</sub> PC47	2,90	466
C <sub>4</sub> PC55	2,60	548
C <sub>4</sub> PC61	2,52	612

**Abb. 4.49** Selektivreflexionen der Polymer-Matrices ohne Farbstoff und Fluoreszenz von DANS

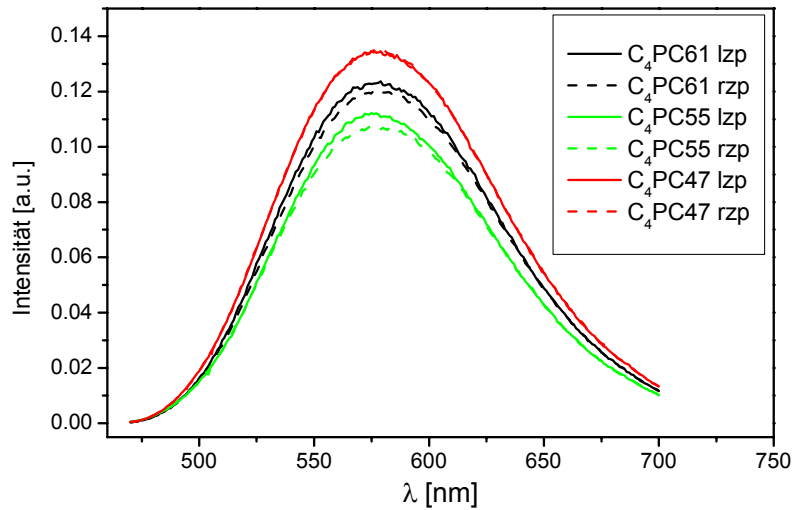
Die Proben wurden zwischen zwei Glaträgern geschert. Nach vier Tagen Entwicklungszeit wurden die Proben unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Es wurden verschiedene, wenig charakteristische Texturen gefunden.

Es wurden CD-Spektren aufgenommen. Allerdings wurde nur bei den Proben aus C<sub>4</sub>PC55 (0,2 und 0,02 w% DANS) eine Selektivreflexion gefunden (Abbildung 4.50). Die Lage war um ca. 30 nm gegenüber dem Reinstoff zu niedrigeren Wellenlängen hin verschoben. Das könnte eventuell ein Effekt des Dotanden sein oder daran liegen, dass sich die Struktur nach den vier Tagen noch nicht vollständig entwickelt hat.



**Abb. 4.50** Selektivreflexion der Probe C4PC53-DANS002 (Polymer mit Farbstoff) im Vergleich mit der Reinsubstanz

An den Proben wurde der Dissymmetriefaktor der Zirkularpolarisation bestimmt. Dazu wurden die Proben in  $27^\circ$ -Stellung im Anregungsstrahlengang positioniert. Die Emission wurde in Reflexionsgeometrie und in Transmissionsgeometrie aufgenommen, wobei mit entsprechenden Filtern das Anregungslicht bzw. das Fremdlicht abgetrennt wurde (siehe Kapitel 3.2). Es wurden jeweils die rechts und links zirkular polarisierten Fluoreszenzintensitäten ( $I_R$  und  $I_L$ ) registriert. Im Fall der Reflexionsgeometrie wurden die Intensitäten durch Integration über die gesamte Emissionsbande gewonnen. Die dazugehörigen Spektren für 0,02 w% DANS sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Lage und Form ähneln den Fluoreszenzspektren, wie man sie in niedermolekularer Lösung erhält. Zwischen den beiden Händigkeiten unterscheiden sie sich nicht in ihrer Form, sondern alleine in der Intensität. Dabei überwiegt aber die lzp Komponente, obwohl diese Händigkeit durch die Selektivreflexion unterdrückt sein sollte. Der Effekt zeigt sich tatsächlich bei den beiden Derivaten, deren Selektivreflexion der Reinsubstanzen in der Emissionsbande des DANS liegt. Bei beiden ist unerwarteterweise der Effekt beinahe gleich groß, obwohl bei der Farbstoff-Probe C4PC61 keine Selektivreflexion festgestellt werden konnte.

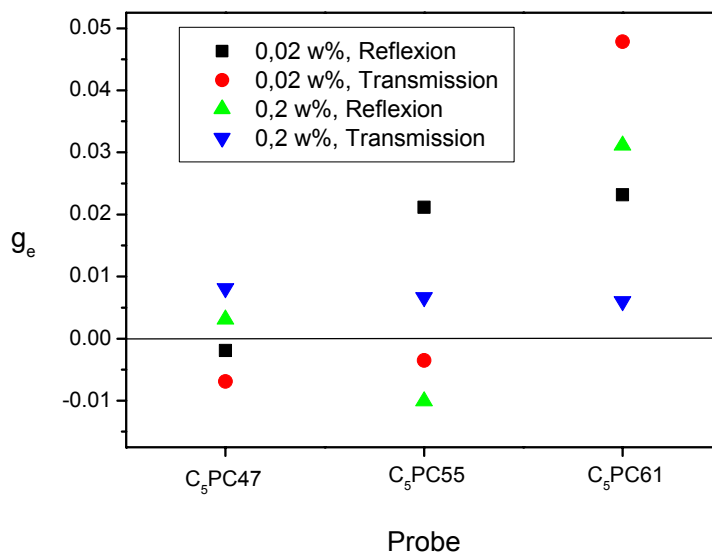


**Abb. 4.51** CPE-Spektren der aliphatischen Cellulosederivate mit 0,02 w% DANS

Der Dissymmetriefaktor  $g_e$  berechnete sich nach:

$$g_e = 2 \cdot \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \quad (44)$$

Die so erhaltenen Werte der sechs verschiedenen Proben sind in Abbildung 4.52 dargestellt.



**Abb. 4.52** Dissymmetriefaktoren der Polymer-Farbstoff-Systeme für verschiedene DANS-Konzentrationen und Messgeometrien

Die Werte sind ausnahmslos sehr klein. Für die Probe C<sub>4</sub>PC47 streuen die Werte um null herum. Für die beiden anderen Proben ist die Streuung größer, jedoch sind die Werte an sich stärker in den positiven Bereich verschoben, besonders für die Probe C<sub>4</sub>PC61. Eindeutige Zusammenhänge, wie die Konzentration und Messgeometrie die Werte beeinflussen, lassen sich nicht finden.

#### 4.4.9 Zirkular polarisierte Fluoreszenz der HPC-Ester mit chromophoren Seitengruppen

Es sollte überprüft werden, ob Cellulosederivate mit kovalent gebundenen Chromophoren einen höheren Polarisationsgrad aufweisen, weil die fluoreszierenden Gruppen der cholesterischen Helix folgen. Von den ausgewählten Derivaten zeigte nur C<sub>4</sub>PC-Cou eine Selektivreflexion (564 nm, vgl. Kapitel 4.4.2).

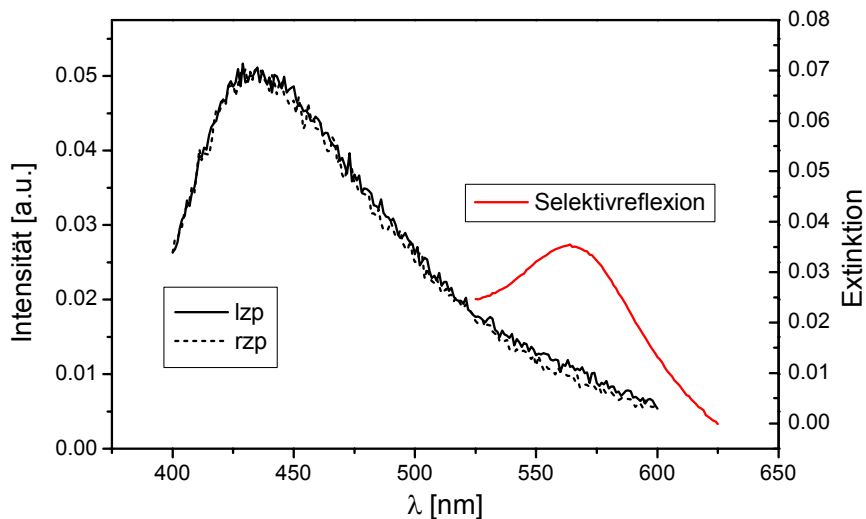
Die Polarisationsgrade wurden nur in Reflexionsgeometrie ermittelt. Angeregt wurde im UV-Bereich. Dazu wurde ein Bandpassfilter mit einer Transmissionswellenlänge von 365 nm hinter den Monochromator gesetzt. Vor dem Emissionsmonochromator befand sich kein weiterer Filter. Die  $g_e$ -Werte wurden wieder aus den integralen Intensitäten berechnet. Sie sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben:

**Tab. 4.4** Dissymmetriefaktoren der ausgewählten Cellulosederivate mit chromophoren Seitengruppen

	DS(C <sub>n</sub> )	DS(Farbstoff)	$g_e$
C <sub>4</sub> PC-Cou	2,20	0,36	0,027
C <sub>5</sub> PC-Cou	2,60	0,09	-0,008
C <sub>5</sub> PC-Cou	2,25	0,26	0,000
C <sub>5</sub> PC-Cou343	2,90	0,02	-0,004
C <sub>5</sub> PC-Anth	2,70	0,18	-0,017
C <sub>5</sub> PC-Anth	2,70	0,03	0,021
C <sub>5</sub> PC-Anth	1,60	1,30	-0,004

Die erhaltenen Werte sind nicht größer als bei den Derivaten mit eingemischtem Farbstoff. Bei den Derivaten mit Coumarin-Gruppen als Seitenkette scheint überhaupt keine CPE vorzuliegen. Den größten Wert zeigt C<sub>4</sub>PC-Cou. In den dazugehörigen Fluoreszenzspektren sieht

man im Bereich der Selektivreflexion, dass dort die Intensität des lzp Lichtes leicht erhöht ist (Abbildung 4.53). Merkwürdigerweise ist das genau die Händigkeit, die unterdrückt werden sollte.



**Abb. 4.53** Zirkular polarisierte Fluoreszenzspektren und Selektivreflexion von C<sub>4</sub>PC-Cou

## 4.5 Zusammenfassung

Die untersuchten Cellulosederivate weisen cholesterische Phasen auf, deren Phasengrenzen mit der Art der Seitenkette variieren. Manche von ihnen weisen Selektivreflexionen im Sichtbaren auf, wenn man dicke, gescherte Filme präpariert. Der Aufbau der Selektivreflexion nach dem Schervorgang findet in einem Zeitraum von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen statt, je nach Derivat und Substitutionsgrad. Beeinflussen lässt sich die Lage der Selektivreflexion durch verschiedene Parameter (Substitutionsgrad, Temperatur, Konzentration eingemischter Polymere oder niedermolekularer Dotanden).

Eingelagerte Fluoreszenzfarbstoffe zeigen deutliche Solvatochromieeffekte, wenn man die aliphatischen Seitenketten gegen aromatische austauscht. Bei hohen Chromophorkonzentrationen tritt Excimerbildung auf.

Die HPC-Ether eignen sich nicht als zirkular polarisiert emittierende Farbstoff-Polymer-Systeme. Es lassen sich nur relativ dicke Filme präparieren, und die Ausbildung einer Selektivreflexion dauert sehr lange. Die Glas temperatur liegt bei den C<sub>4</sub>PC unterhalb der Raumtemperatur, weshalb die Filme leicht mechanisch oder thermisch deformiert werden können. Die Reflexionsgrade sind selbst bei vergleichsweise dicken Filmen von 150 µm relativ niedrig. Es resultieren daher nur geringfügige Polarisationsgrade. Weder für eine Anwendung noch zum Studium der CPE sind diese Systeme daher geeignet.

Es wurde aus diesem Grund nach einer Matrixsubstanz gesucht, die einerseits auch bei relativ dünnen Schichten eine gute cholesterische Orientierung mit hohen Reflexionsgraden ausbildet und andererseits feste Filme bildet. Die weiteren Untersuchungen zur CPE wurden daher an kommerziell erhältlichen zyklischen Siloxanen durchgeführt. Diese lassen sich einfach orientieren und besitzen Glas temperaturen von ca. 50°C.

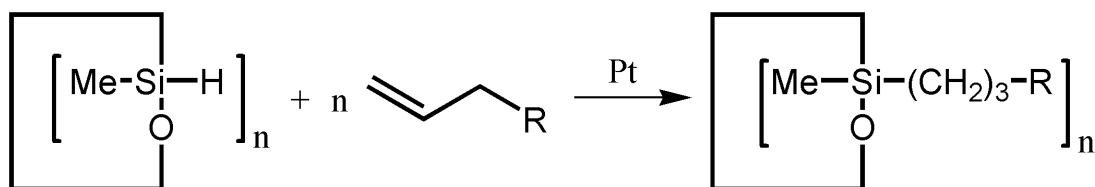
## 5 Zirkular polarisierte Emission eines Fluoreszenzfarbstoffes in verglasenden zyklischen Siloxanen

### 5.1 Materialien

#### 5.1.1 Zyklische Siloxane

Lineare Siloxane können flüssigkristalline Seitenkettenpolymere bilden. Je nach Substituenten lassen sich nematische, cholesterische oder smektische Phasen verwirklichen [1]. Die Glasübergangstemperaturen dieser Verbindungen liegen deutlich unter den Werten für andere Seitenkettenpolymere, beispielsweise Polymethacrylate. Je kürzer die Ketten sind, umso deutlicher machen sich die Endgruppen bemerkbar. Cholesterische Siloxane lassen sich dann zwar besser orientieren, allerdings auf Kosten eines niedrigen Glasübergangs. Die Glasübergangstemperaturen von zyklischen, flüssigkristallinen Siloxanen (CLCS) folgen einem anderen Verhalten [2], da hier keine Methylsilylendgruppen vorliegen. Diese Verbindungen lassen sich auffassen als eine Klasse flüssigkristalliner Seitenkettenpolymer mit einem niedrigen Polymerisationsgrad. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von dem Polymerisationsgrad durchläuft bei den zyklischen Systemen ein Minimum. Sehr kleine Ringe lassen sich hervorragend orientieren und verglasen bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur. Glasübergangstemperaturen von 80°C konnten erreicht werden [3].

Die Synthese verläuft über eine Route, die auch erfolgreich zur Herstellung linearer Systeme verwendet worden war:  $\omega$ -alkenylsubstituierte mesogene Gruppen (z. B. Cholesterol- und Biphenylgruppen) werden mit Hilfe eines Pt-Katalysators an ein H-Cyclosiloxan gekoppelt (Abbildung 5.1).



**Abb. 5.1** Allgemeines Syntheschema zyklischer Siloxane

Diese Ringsysteme weisen eine langgestreckte Molekülform auf und lassen sich so in den flüssigkristallinen Phasen orientieren.



Durch die Zahl unterschiedlicher Substituenten und ihr Verhältnis untereinander lassen sich die Eigenschaften der Phasen, beispielsweise die Wellenlänge der Selektivreflexion, kontrollieren. Zwischenwerte lassen sich durch Mischungen einer geeigneten Zusammensetzungen einstellen.

Anwendung finden die cholesterischen Phasen der zyklischen Siloxane beispielsweise als Filter und Reflektoren [4,5], als Verzögerungsplatte, zur optischen Datenspeicherung [6] oder in der Farben- und Lackindustrie [7].

Die in dieser Arbeit untersuchten flüssigkristallinen zyklischen Siloxane wurden freundlicherweise vom Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, einem Unternehmen der Wacker-Chemie, zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um die Verbindungen C-4745, C-4754 und C-4768, zu denen der Hersteller die Angaben in Tabelle 5.1 macht.

**Tab. 5.1** Eigenschaften der kommerziellen CLCS

	<b>C-4768</b>	<b>C-4754</b>	<b>C-4745</b>
Reflexionsfarbe	rot	grün	blau
Reflexionswellenlänge [nm]	675	540	450
Glastemperatur [°C]	40-50	45-55	40-50
Klärtemperatur [°C]	180-210	180-210	180-210
Verarbeitungstemperatur [°C]	140-170	140-170	140-170

Matrices mit Pitchhöhen zwischen diesen festen Werten lassen sich einstellen, indem man die entsprechenden Komponenten mit den Massenbrüchen  $x_l$  und  $x_u$  miteinander mischt. Dabei gehört  $x_l$  zur Komponente mit niedrigerem Pitch und  $x_u$  zur Komponente mit höherem Pitch.

$$x_l = \frac{(\lambda_u - \lambda_d) \cdot \lambda_l}{(\lambda_u - \lambda_l) \cdot \lambda_d}$$

$$x_u = 1 - x_l$$

$\lambda_u$ : Höhere Wellenlänge der Selektivreflexion

$\lambda_l$ : Niedrigere Wellenlänge der Selektivreflexion

$\lambda_d$ : Gewünschte Wellenlänge der Selektivreflexion

### 5.1.2 Farbstoff

Es wurde der bereits vorgestellte (Kapitel 4.1.3) Fluoreszenzfarbstoff 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS) verwendet.

## 5.2 Probenpräparation

Die Proben wurden nach drei verschiedenen Methoden hergestellt. Zum einen wurden dicke Proben in einer Sandwich-Anordnung zwischen zwei Glasobjektträgern präpariert. Diese Zellen wurden hergestellt, indem man die beiden Glasplättchen mit einem Abstandshalter dazwischen zusammenklebte. Als Abstandshalter standen Teflon-Spacer (10  $\mu\text{m}$  und 25  $\mu\text{m}$ ) und Deckplättchen aus Glas (150  $\mu\text{m}$ ) zur Verfügung. Die Innenflächen der Zellen konnten vor dem Zusammenkleben durch die Reibetransfermethode (Kapitel 3.4.2) mit einer PTFE-Schicht versehen werden. Befüllt wurden die Zellen mit den Mischungen aus den CLCS und DANS bei einer Temperatur von ca. 100°C, also ungefähr 50°C oberhalb der Glastemperatur der reinen CLCS. Über den Kapillareffekt wurden die zähen Flüssigkeiten in die Zellen hineingesogen. Weil sie dabei gesichert wurden, richteten sie sich entsprechend einer homöotropen Orientierung aus. Typische Befüllzeiten lagen bei ca. 4 h.

Dünnere Filme erhielt man, indem man die Mischung von Hand mit einer Rasierklinge auf ein ca. 140°C heißes Substrat strich. Die homöotrope Orientierung erzeugte man hierbei durch die auf den Flüssigkristall wirkenden Scherkräfte. Nach dem Aufstreichen wurde der Film noch für 30 sek auf der Heizbank getempert und dann schnell heruntergenommen. Die Dicken der Filme ließen sich mit diesem Verfahren nicht reproduzierbar einstellen. Daher wurden bei den Messungen die untersuchten Stellen markiert. Nach der Messung konnte man auf diese Weise die Filmdicken in den markierten Bereichen mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers bestimmen.

Als drittes Verfahren zur Filmpräparation verwendete man das Spin-Coating. Hier wurden Filme mit einer Dicke bis hinab zu 100 nm erhalten. Eine Lösung aller Komponenten wurde auf einen gereinigten Glasobjektträger aufgeschleudert. Nach dem Aufschleudern wurden die Filme bei ca. 60°C im Vakuum getempert, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Wahlweise konnte der Film direkt auf die Glasoberfläche oder eine PTFE-Orientierungsschicht aufgebracht werden. Die Konzentration der Lösung betrug 5 w%, die Spingeschwindigkeit wurde

variiert, um unterschiedliche Dicken einzustellen. Die Dicken an den untersuchten Stellen wurden wie bei den gezogenen Filmen mit einem Oberflächenprofilometer bestimmt.

Die Mischungen aus den CLCS und DANS wurden aus dem gemeinsamen Lösungsmittel Dichlormethan hergestellt. Eine oder zwei Siloxankomponenten wurden eingewogen. Die Konzentration des Farbstoffes in der Matrix wurde auf 0,2 w% eingestellt, indem das entsprechende Volumen einer Lösung von DANS (1mg DANS/ 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zu dem CLCS gegeben wurde. Man ließ das Lösungsmittel anschließend verdunsten und trocknete den Rückstand bei ca. 90°C mehrer Stunden im Vakuum. Die Spin-Coat-Lösungen stellte man her, indem man die entsprechenden Mengen der Siloxane und der DANS-Lösung mischte und dann mit Dichlormethan auf eine 5 w%ige Lösung auffüllte.

## 5.3 Untersuchungen an den Zellen in Sandwich-Anordnung

### 5.3.1 Einfluss der Ganghöhe auf das Emissionsverhalten

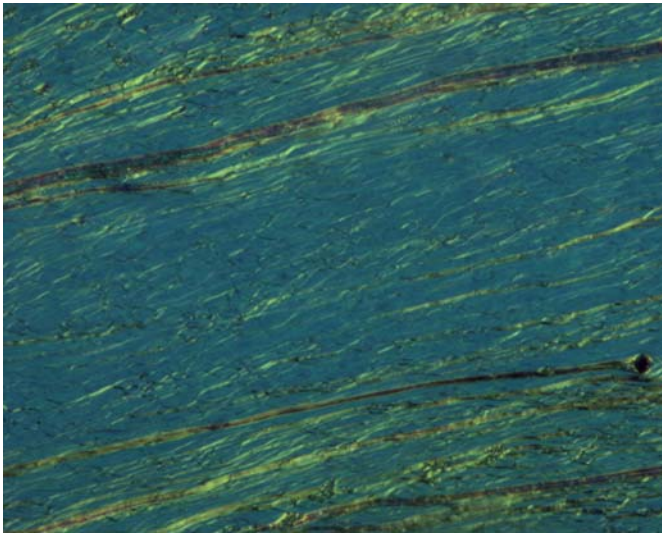
Es wurden fünf unterschiedliche Proben hergestellt, deren Wellenlängen der Selektivreflexion gleichmäßig zwischen 450 und 680 nm verteilt liegen sollten. Dazu wurden dreimal die reinen Komponenten verwendet und zweimal Mischungen hergestellt. Die Zellen hatten eine Dicke von 25 µm und waren nicht mit PTFE beschichtet. Die Befülldauer lag bei 3 h. Die Probenamen, die angestrebten Lagen der Selektivreflexion und das jeweilige Mischungsverhältnis sind in Tabelle 5.2 angegeben.

**Tab. 5.2** Mischungsverhältnisse der Proben der DANS-pitch-Reihe

Probenname	$\lambda_d$ [nm]	x(C-4768)	x(C-4754)	x(C-4745)
DANS-pitch45	450			1,00
DANS-pitch50	500		0,60	0,40
DANS-pitch54	540		1,00	
DANS-pitch61	610	0,56	0,44	
DANS-pitch68	680	1,00		

### Polarisationsmikroskopie

Es wurden Aufnahmen der befüllten Zellen im orthoskopischen Strahlengang gemacht. Abbildung 5.2 zeigt die Aufnahme an der Probe DANS-pitch45. Man erkennt eine Grandjean-Textur. Gleichmäßig gefärbte Flächen homöotroper Ausrichtung werden von Störungen (oily streaks) durchzogen. Es fällt auf, dass alle Defektlinien in eine gemeinsame Richtung laufen, die mit der Befüllrichtung übereinstimmt. Diese Defektlinien limitieren sicher den Grad der möglichen Zirkularpolarisation und streuen das einfallende und emittierte Licht.



**Abb. 5.2** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Probe DANS-pitch45

Die Farbe in Abbildung 5.2 entspricht der voraussichtlichen Reflexionsfarbe. In der gesamten Reihe lässt sich ein deutlicher Farbwechsel beobachten. In Abbildung 5.3 sind die Aufnahmen in der Reihenfolge steigender Ganghöhe aneinandergereiht. Die stark ausgeprägten Defekte lassen eine Streuung des Fluoreszenzlichtes erwarten, womit eine gewisse Änderung in der Polarisationscharakteristik zu erwarten ist.

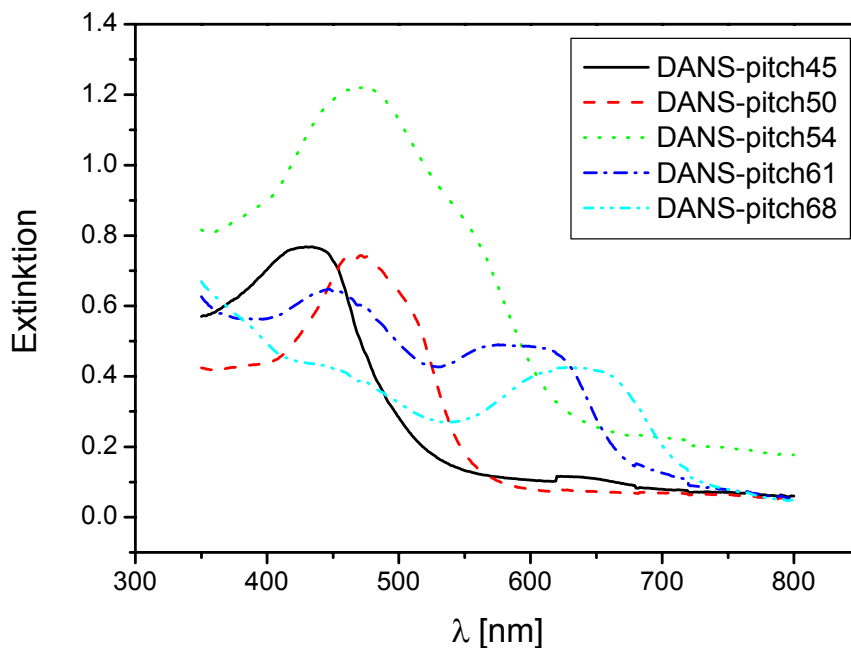


**Abb. 5.3** Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der gesamten DANS-pitch-Reihe

### Absorptionsspektroskopie, Zirkulardichroismus

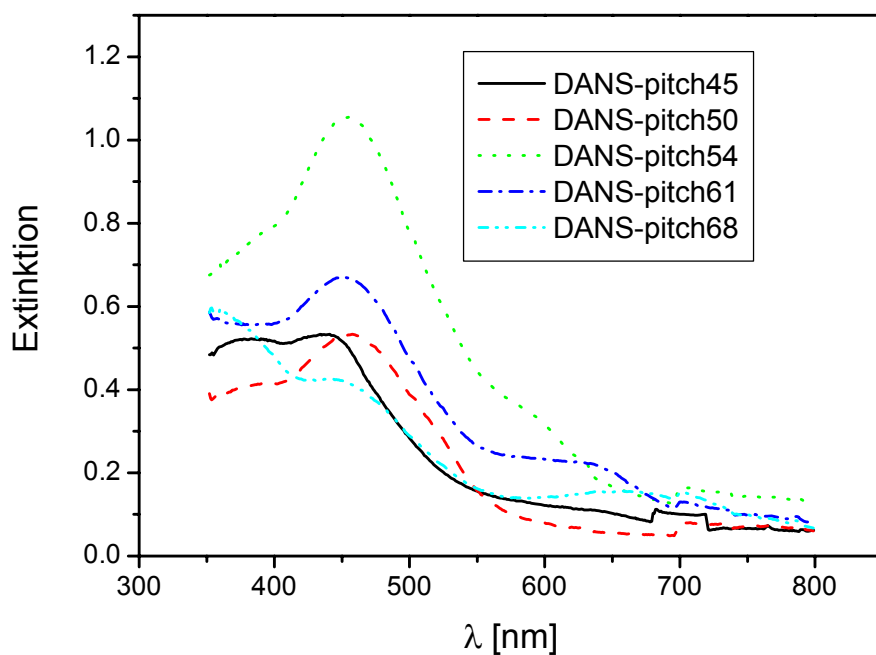
Alle Messungen wurden an dem Spektroskopie-Aufbau vorgenommen, entsprechend der Beschreibung in Kapitel 3.2. Die Proben konnten in drei verschiedenen Orientierungen im Strahl positioniert werden: sie wurden um ihre vertikale Achse rotiert, so dass ihre Oberflächennormale Winkel von 0, 13 und 27° zur Anregungsrichtung einnahm.

Zunächst betrachtet man die Absorptionsspektren der Proben in 0°-Stellung, die ohne Zirkularpolarisator aufgenommen wurden (Abbildung 5.4).

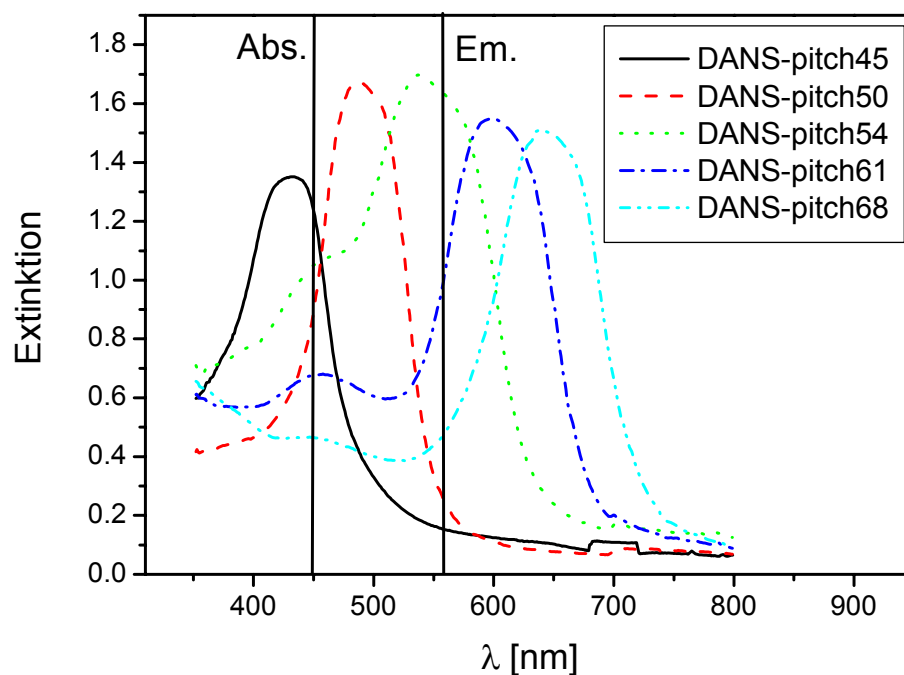


**Abb. 5.4** Absorptionsspektren der DANS-pitch-Reihe ohne Zirkularpolarisator

Im Spektrum der Probe DANS-pitch45 erkennt man nur ein einziges Maximum. Hier fällt die Bande der Selektivreflexion mit der Absorptionsbande des Farbstoffes zusammen. Für die anderen Proben erkennt man, wie sich die Reflexionsbande immer weiter zum Langwelligen hin verschiebt. Dabei tritt die Absorptionsbande in den Vordergrund. Beide Banden kann man ganz voneinander trennen, wenn man die Absorptionsspektren mit zirkular polarisiertem Licht aufnimmt, wie in den Abbildungen 5.5 und 5.6 gezeigt. In Abbildung 5.6, den Spektren mit rechts zirkular polarisiertem Licht, sieht man deutlich, wie die Lage der Selektivreflexion über nahezu den gesamten sichtbaren Bereich verschoben wird. In den Spektren, die mit links zirkular polarisiertem Licht aufgenommen wurden, ist die Reflexionsbande nahezu ganz verschwunden. Hier lässt sich die Absorptionsbande des DANS in allen Proben deutlich erkennen (Abbildung 5.5).



**Abb. 5.5** Absorptionsspektren der DANS-pitch-Reihe mit links zirkular polarisiertem Licht

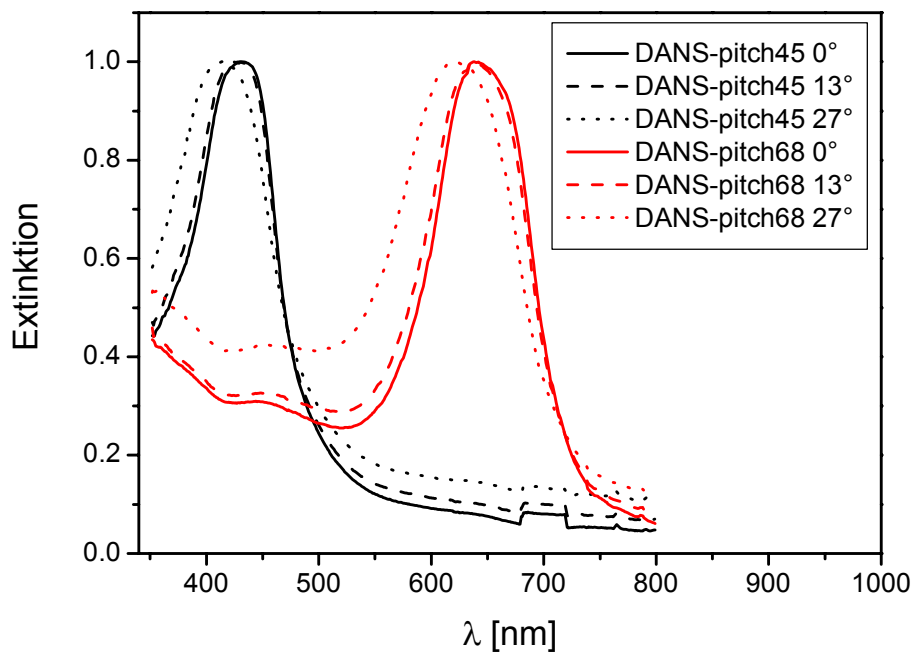


**Abb. 5.6** Absorptionsspektren der DANS-pitch-Reihe mit rechts zirkular polarisiertem Licht

In Abbildung 5.6 wurden auch die Lagen des Absorptions- und Emissionsspektrums von DANS markiert. Für die ersten beiden Proben liegt die Reflexionsbande im Bereich der Absorptionsbande. Es sollte hier also eine selektive Anregung zu erwarten sein. Das Anregungs-

licht ist nach einem gewissen Weg, das es durch die Probe zurückgelegt hat, zirkular polarisiert. Diese Polarisation könnte sich nach der Anregung auf die Fluoreszenz übertragen. Andererseits ist bei der Probe DANS-pitch54 eine deutlich zirkular polarisierte Emission zu erwarten. Denn hier stimmen die Reflexions- und Fluoreszenzbande am besten miteinander überein. Die rechte Händigkeit sollte hier stark unterdrückt sein. Bei den Proben mit größerer Ganghöhe sollte die Zirkularpolarisation der Fluoreszenz eher gering sein.

Absorptionsspektren mit rechts zirkular polarisiertem Licht wurden an allen Proben in Abhängigkeit vom Winkel aufgenommen. Als Ergebnis erhält man die Selektivreflexion, die auf einen Lichtstrahl einwirkt, der das Medium entlang der Helixachse und in  $13^\circ$  bzw.  $27^\circ$  zur Helixachse durchläuft. Das Verhalten wird an den beiden Proben mit größter und kleinster Ganghöhe dargestellt (Abbildung 5.7). Die Pseudo-Absorptionsbanden wurden normiert.



**Abb. 5.7** Selektivreflexion bei verschiedenen Winkeln

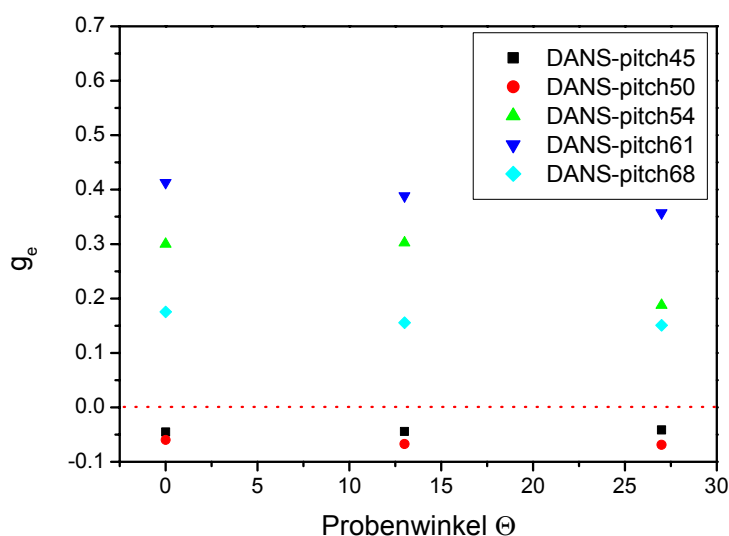
Es findet mit zunehmender Verkippung der Proben eine Verschiebung der Selektivreflexion zu kleineren Wellenlängen hin statt, wie von der Wulff-Bragg'schen Gleichung (Gl. (27)) beschrieben.

$$\lambda_{SR} = 2d\bar{n} \cdot \sin \phi \quad (27)$$

$\phi$  ist der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den cholesterischen Schichten. Er wird also umso kleiner, je weiter die Probe aus ihrer  $0^\circ$ -Stellung herausgedreht wird. Der Effekt ist bei beiden Proben relativ gering. Die Bande in der  $13^\circ$ -Stellung ist noch nahezu deckungsgleich mit der Bande in  $0^\circ$ -Stellung. Erst bei  $27^\circ$  ergibt sich eine deutliche Verschiebung. Die maximale Verschiebung liegt bei 17 nm (DANS-pitch45) bzw. bei 20 nm (DANS-pitch68).

### Zirkular polarisierte Emission in Transmissionsgeometrie

Es wurden genau dieselben Stellen der Proben untersucht, an denen schon die Absorptionsspektren aufgenommen worden waren. Die Probe wurde in den drei verschiedenen Winkeln im Strahlengang des Spektrometeraufbaus platziert. Die Fluoreszenzintensität wurde durch einen Zirkularanalysator hindurch mit dem Detektor Ch1 in Transmissionsgeometrie gesammelt, wobei eventuell auftretendes Streulicht mit einem Bandpassfilter unterdrückt wurde. Das Anregungslicht wurde mit einem Kantenfilter abgetrennt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt.



**Abb. 5.8** Dissymmetriefaktoren für die Proben der DANS-pitch-Reihe für unterschiedliche Probenorientierungen.

Die Proben zerfallen in zwei Gruppen: Die  $g_e$ -Werte für die ersten beiden Proben, bei denen die Wellenlängen der Selektivreflexion in der Nähe der Absorptionsbande des Fluoreszenzfarbstoffs liegen, zeigen einen nur sehr geringen Polarisationsgrad mit negativem Vorzeichen, d.h. das rechts zirkular polarisierte Licht ist intensiver als das links zirkular polarisierte. Bei



den restlichen Proben überwiegt hingegen das links zirkular polarisierte Licht. Die Absolutwerte sind höher und erreichen einen Maximalwert von 0,4 für die Probe DANS-pitch61.

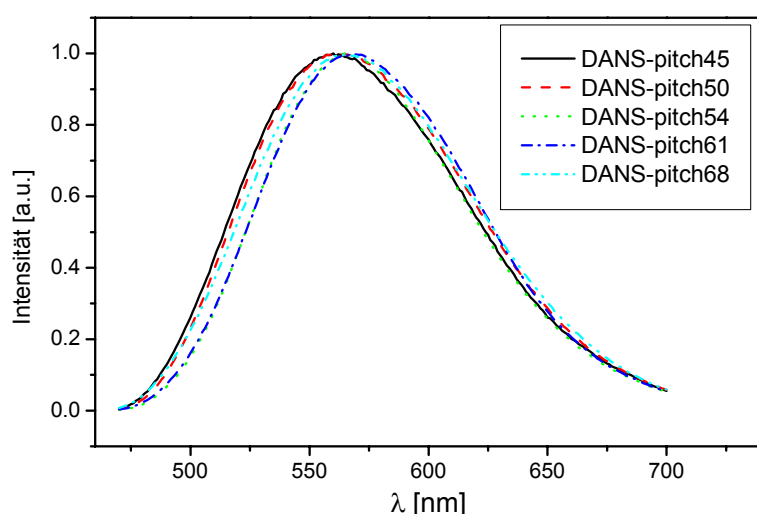
Die Polarisationsgrade der ersten beiden Proben scheinen vom Probenwinkel nahezu unabhängig zu sein. Auch bei den anderen drei Proben ist keine besonders starke Änderung von  $g_e$  mit dem Winkel zu erkennen. Das war auch nach den Ergebnisse der CD-Messungen nicht zu erwarten gewesen, da sich die effektive Helixganghöhe kaum geändert hat. Allein der Wert bei  $27^\circ$  für die Probe DANS-pitch54 zeigt eine deutliche Abweichung vom mehr oder weniger linearen Verhalten der anderen Proben. Die Werte von DANS-pitch54 und DANS-pitch68 scheinen spiegelbildlich zueinander zu verlaufen.

Nähere Informationen sind aus Messungen in Transmissionsmessung nicht möglich, da das Fluoreszenzlicht nicht spektral zerlegt werden kann.

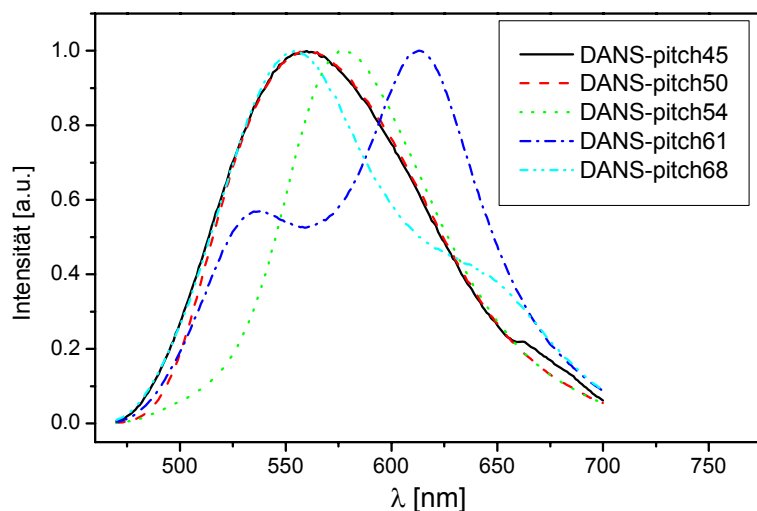
### Zirkular polarisierte Emission in Reflexionsgeometrie

Es wurde analog verfahren: Die Probe wurde in den drei Orientierungen untersucht. Der Zirkularanalysator stand diesmal im Emissionsstrahlengang. Wieder wurde ein Bandpassfilter für das Anregungslicht verwendet und ein Kantenfilter vor dem Emissions-Monochromator.

Die normierten Fluoreszenzspektren aller Proben für die Probenstellung in  $0^\circ$  sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 einmal für links zirkular polarisiertes und einmal für rechts zirkular polarisiertes Licht dargestellt.



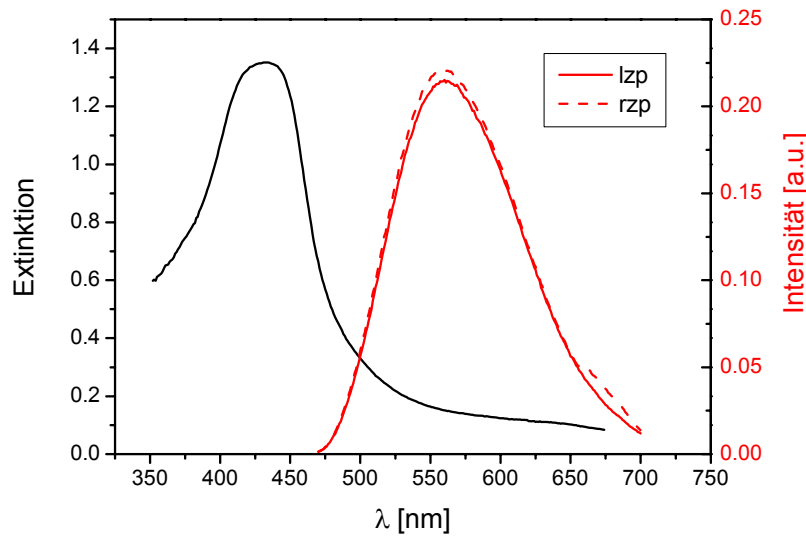
**Abb. 5.9** Fluoreszenzspektren für die Proben der DANS-pitch-Reihe, links zirkular polarisiertes Licht.



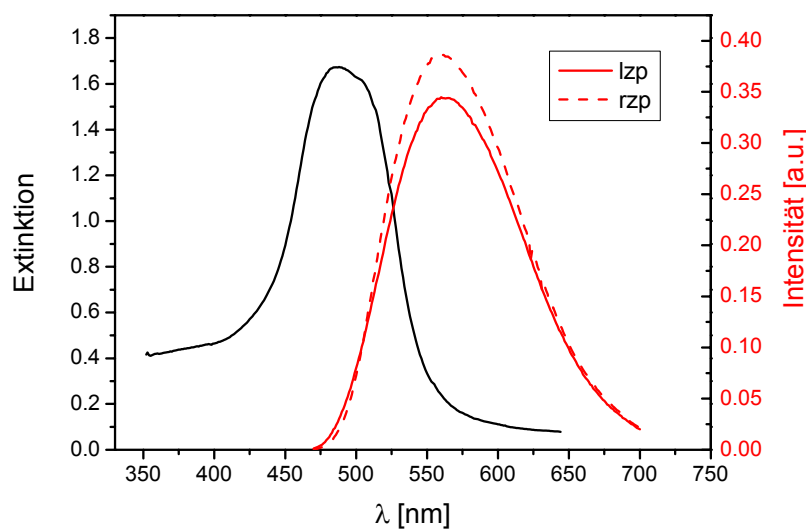
**Abb. 5.10** Fluoreszenzspektren für die Proben der DANS-pitch-Reihe, rechts zirkular polarisiertes Licht.

Die Spektren für links zirkular polarisiertes Licht unterscheiden sich kaum voneinander. Sie entsprechen den Spektren in einem niedermolekularen Lösungsmittel oder in PMMA. Für rechts zirkular polarisiertes Fluoreszenzlicht ergeben sich aber jedes Mal andere Bandenformen. Die ersten beiden Proben stimmen noch ihren entsprechenden linkshändigen Spektren überein. Hier liegt der Wellenlängenbereich der Selektivreflexion unterhalb der Emission im Bereich der Absorptionsbande. In den anderen drei Proben wandert die Selektivreflexion allmählich durch die Fluoreszenzbande hindurch. Für alle fünf Proben sind in einem direkten Vergleich die Fluoreszenzspektren für beide Händigkeiten des Lichtes und das Absorptionsspektrum für rechts zirkular polarisiertes Licht im Folgenden einander gegenübergestellt.

In Abbildung 5.11 erkennt man, dass der CPE-Effekt kaum vorhanden ist, wenn sich das Reflexionsband weit von der Emissionsbande entfernt befindet. Schiebt die Lage der Selektivreflexion nun weiter in den Emissionsbereich hinein, vergrößert sich auch die Differenz zwischen  $I_{zp}$  und  $I_{zp}$  Fluoreszenzlicht. In Abbildung 5.12 ragt das Reflexionsband mit seiner langwelligen Kante in den Emissionspeak hinein. Dessen rechtshändige Komponente überwiegt dadurch. Das Vorzeichen der Zirkularpolarisation ergibt sich aus der Theorie der photonischen Kristalle. Sie sagt eine erhöhte Zustandsdichte an der Bandkante des Reflexionsbandes für Zustände derselben Händigkeit wie die der Matrix voraus.



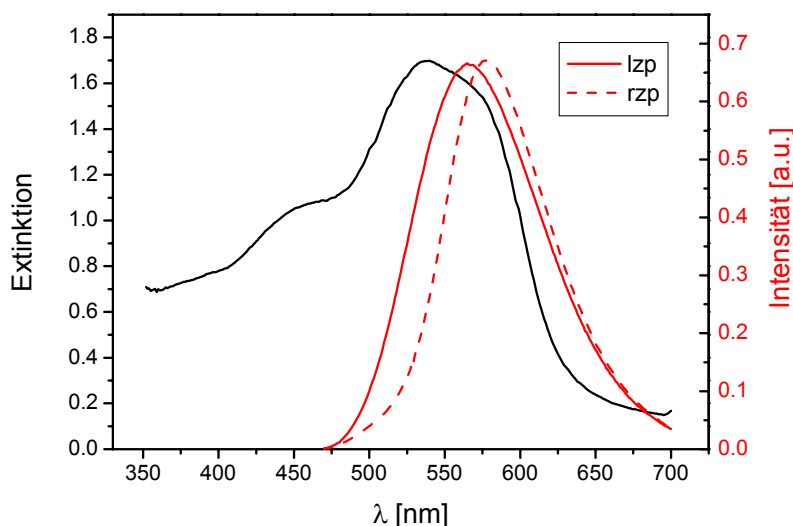
**Abb. 5.11** Selektivreflexion und CPE von DANS-pitch45



**Abb. 5.12** Selektivreflexion und CPE von DANS-pitch50

In der Probe DANS-pitch54 (Abbildung 5.13) liegen nun sowohl die Bandkante als auch das Zentrum des Reflexionsbandes im Fluoreszenzpeak. Dadurch kommt es links des Emissionsmaximums durch die Verarmung an rechtshändigen Zuständen zu einer deutlichen Unterdrückung des rzp Lichtes, während im längerwelligen Bereich ein Vorzeichenwechsel stattfindet. Solch ein Vorzeichenwechsel war bereits von Chen et al. beobachtet worden [8], ohne ihn aber zu deuten. Grell et al. fanden ein ähnliches Verhalten [9,10] und deuteten es mit der Theorie der Zustandsdichte in eindimensionalen photonischen Kristallen [11]. Durch den Vorzeichenwechsel kommt es, wenn man die gesamte Fluoreszenzintensität betrachtet, zu einer Ver-

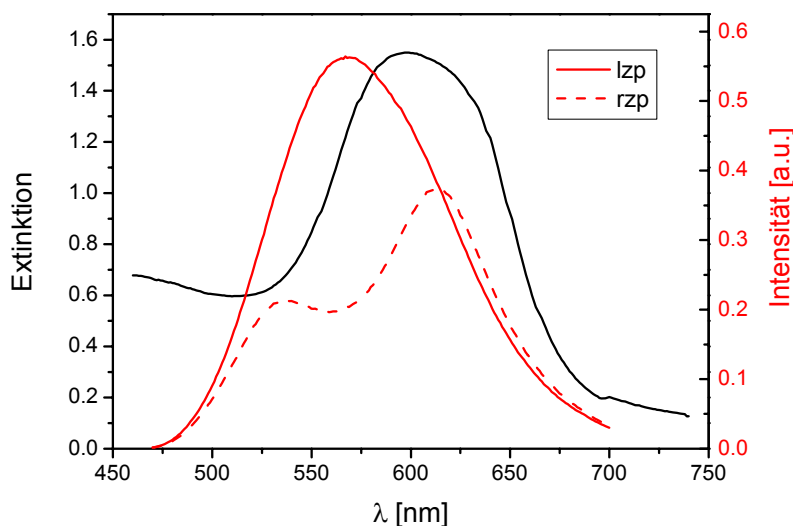
ringerung des Polarisationsgrade im Vergleich zu den Werten, die alleine am Maximum der Emission (festgelegt am unpolarisiert gemessenen Peak) gemessen werden. Im Fall der Probe DANS-pitch54 überwiegt die Unterdrückung der rechtshändigen Intensität im kürzerwelligen Bereich der Emissionsbande die Verstärkung des Lichtes im längerwelligen Bereich. So entsteht eine CPE mit positivem Vorzeichen.



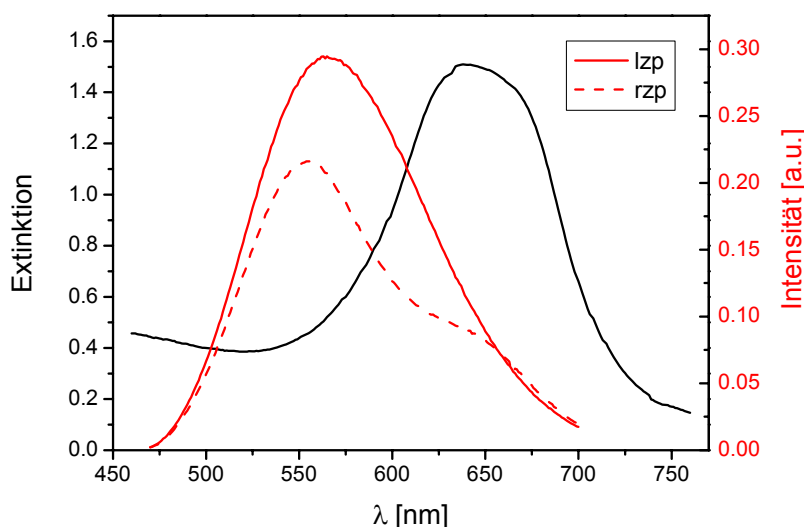
**Abb. 5.13** Selektivreflexion und CPE von DANS-pitch54

Im Vergleich dazu nimmt bei Probe DANS-pitch61 der Polarisationsgrad offensichtlich zu. Das Reflexionsband hat sich hier bereits durch die Emissionsbande hindurchbewegt. Im Zentrum des Emissionspeaks ist die rechtshändige Intensität deutlich abgesenkt. Die Bande hat eine Struktur als Doppelpeak erhalten (Abbildung 5.14). Das Fluoreszenzlicht wird fast in seinem gesamten Spektralbereich unterdrückt, aber an den beiden Rändern des Fluoreszenzbandes ist die Abschwächung nicht ganz so groß wie in seinem Zentrum. Der Vorzeichenwechsel am langwelligen Rand fällt kaum ins Gewicht. Die Kurve scheint eine Verteilung wiederzugeben, wie sie aus der Theorie zu erwarten wäre (Unterdrückung im Zentrum, Verstärkung an den Rändern), allerdings stark „verschmiert“. Ein Grund dafür konnte das Vorhandensein der Defekte in der cholesterischen Struktur (vgl. Polarisationsmikroskopie) und der damit geringere Ordnungsgrad der Probe darstellen. Auffällig ist auch, dass die Unterdrückung nicht genau im Zentrum des Reflexionsbandes maximal ist, sondern offenbar bereits irgendwo in dessen kurzwelliger Kante. Für die gefundene Bandenform war eigentlich zu erwarten gewesen, dass das Reflexionsband weiter links, bei kürzeren Wellenlängen, hätte liegen sollen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass in der 0°-Stellung der Probe die Rich-

tung der Emission in  $27^\circ$  zur Helixachse verläuft, auf das emittierte Licht also eine etwas geringere Ganghöhe einwirkt (vgl. Zirkulardichroismus).



**Abb. 5.14** Selektivreflexion und CPE von DANS-pitch61

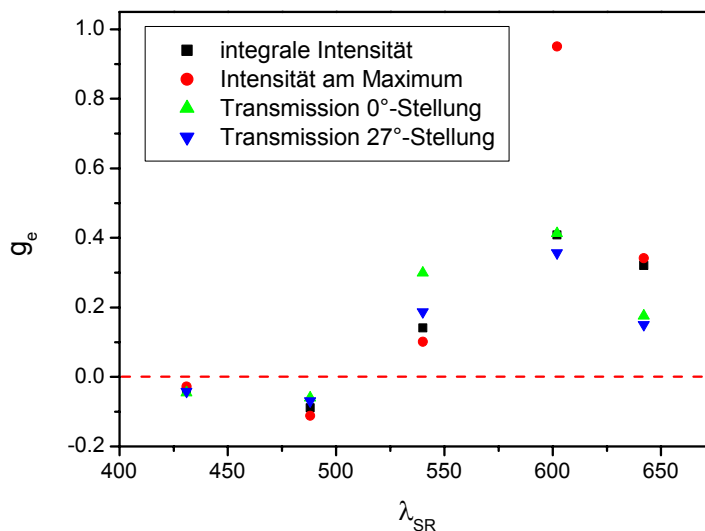


**Abb. 5.15** Selektivreflexion und CPE von DANS-pitch68

Bei der Probe mit der höchsten Helixganghöhe, DANS-pitch68, findet sich auch eine deutliche Unterdrückung des rzp Lichtes. Besonders im längerwelligen Bereich der Fluoreszenzbande macht sie sich bemerkbar, wo die kurzwellige Flanke des Reflexionsbandes hineinragt (Abbildung 5.15). Sollte die Bandkante eine Verstärkung des rzp Lichtes hervorrufen, so macht sich dieser Effekt kaum bemerkbar. Zumindest nicht so stark, dass es in diesem Wellenlängenbereich zu einem Vorzeichenwechsel der CPE kommt. Die Erzeugung von rzp Licht

überwiegt hier durch die besonders hohe Zustandsdichte für diese Händigkeit zwar, aber zusätzlich macht sich noch immer die Unterdrückung durch die Selektivreflexion bemerkbar. Beide Vorgänge konkurrieren miteinander. Dass sich der Vorzeichenwechsel im Polarisationsgrad an der kurzwelligen Kante des Reflexionsbandes weniger deutlich bemerkbar macht, wurde bereits von Grell und Mitarbeitern beobachtet [9,10].

Aus obigen Spektren lassen sich die Dissymmetriefaktoren  $g_e$  berechnen. Dazu wurde einmal die integrale Intensität der beiden Händigkeiten herangezogen und einmal nur die Intensität am Maximum der linkshändigen Intensität. Zum Vergleich dazu die Werte für die  $0^\circ$ -Stellung und die  $27^\circ$ -Stellung der Probe in Transmissionsgeometrie (Abbildung 5.16).



**Abb. 5.16** Dissymmetriefaktoren für die DANS-pitch-Reihe in  $0^\circ$ -Stellung der Probe als Funktion der Wellenlänge der Selektivreflexion

Generell zeigt sich sowohl in der Transmissions- als auch in der Reflexionsgeometrie die selbe Tendenz. Für die ersten beiden Proben finden sich negative Werte. Für beide Geometrien liegen sie nahe beieinander. Die anderen beiden Proben zeigen positive Werte, von denen diejenigen der Probe DANS-pitch61 die größten sind. Auffällig ist der extrem hohe Werte, der sich an dieser Probe durch die Auswertung der Intensitäten am Maximum ergibt. Er kommt allein dadurch zustande, dass der unterdrückte Wellenlängenbereich des rzp Lichtes hier genau am Emissionsmaximum liegt, während die verstärkte Emission an seinen beiden Flanken den Dissymmetriefaktor aus den integralen Intensitäten deutlich minimiert. Dieser sehr viel kleinere Wert sollte nahe bei den Werten in Transmissionsgeometrie liegen, da man

in Transmission immer nur integrale Intensitäten erfassen kann. Dies ist tatsächlich auch der Fall.

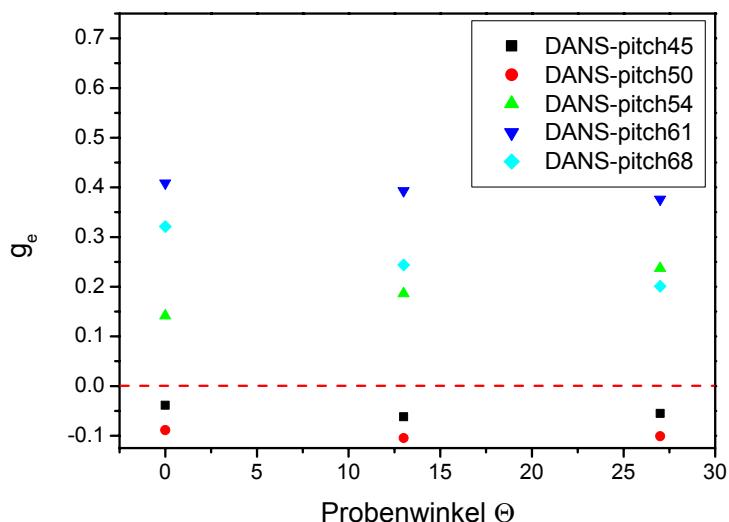
Bei den anderen beiden Proben unterscheiden sich die  $g_e$ -Werte für die Auswertung am Maximum kaum von denen für die Auswertung mit den integralen Intensitäten. Allerdings ist dort die Diskrepanz zur Messung in Transmissionsgeometrie deutlicher ausgeprägt. Bei der Probe DANS-pitch54 sind die  $g_e$ -Werte in Transmissionsgeometrie höher als in Reflexionsgeometrie, bei der Probe DANS-pitch68 ist es genau umgekehrt.

Ob die Ergebnisse in Reflexionsgeometrie und  $0^\circ$ -Stellung der Probe nun eher der  $0^\circ$ -Stellung oder der  $27^\circ$ -Stellung in Transmissionsgeometrie entsprechen, lässt sich nicht eindeutig aus den Messungen ablesen. Es fällt auf, dass bei den letzten drei Proben mit zunehmender Helixganghöhe die  $g_e$ -Werte in Transmission für die beiden Orientierungen sich einander immer stärker annähern. Für weitere Aussagen zur Winkelabhängigkeit der CPE sollen die Proben der Pitch-Reihe auch in Reflexionsgeometrie winkelabhängig untersucht werden.

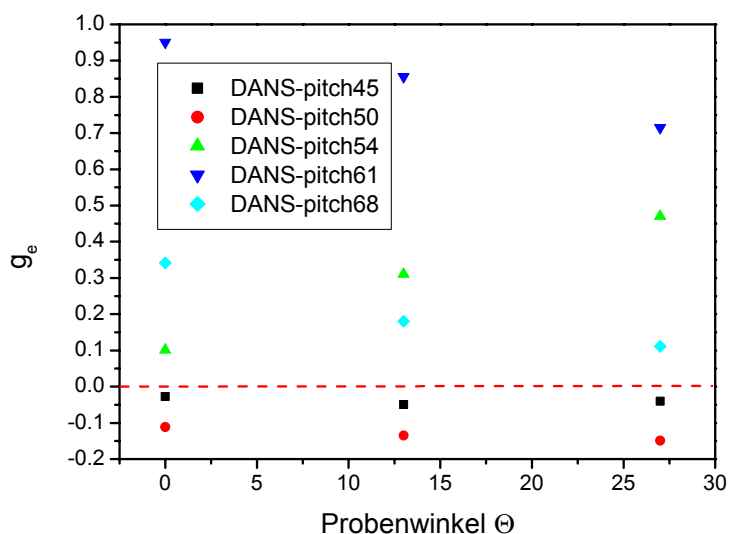
Zusammenfassend lässt sich das Verhalten der zirkular polarisierten Fluoreszenz also erklären, indem man in Übereinstimmung mit der Theorie für eindimensionale photonische Kristalle die Zustandsdichte der im Stopband erzeugten Fluoreszenz betrachtet. Es findet eine Unterdrückung des Fluoreszenzlichtes derjenigen Händigkeit, die mit der Chiralität des Flüssigkristalls übereinstimmt, im Zentrum des Stopbandes statt. An seinen Kanten ist die Dichte der Zustände, die mit der Händigkeit der Helix übereinstimmt, besonders hoch. Daher wird dort bevorzugt Licht dieser Händigkeit emittiert. Eine Ausrichtung der Emitter über den Guest-Host-Effekt ist nicht nötig, die Farbstoffmoleküle können vollkommen isotrop im Film verteilt vorliegen. Die zahlreichen Defekte in der cholesterischen Struktur limitieren die Ausbeute an Zirkularpolarisation.

### 5.3.2 Einfluss des Probenwinkels auf die CPE

Die Proben der DANS-pitch-Reihe wurden auch in Reflexionsgeometrie in den drei verschiedenen Winkeln ( $0$ ,  $13$ ,  $27^\circ$ ) vermessen. Die Dissymmetriefaktoren wurden wieder aus den integralen Intensitäten (Abbildung 5.17) und aus den Intensitäten am Maximum der  $I_{zp}$  Komponente (Abbildung 5.18) bestimmt.



**Abb. 5.17** Dissymmetriefaktoren der DANS-pitch-Reihe in Reflexionsgeometrie aus den integralen Intensitäten



**Abb. 5.18** Dissymmetriefaktoren der DANS-pitch-Reihe in Reflexionsgeometrie aus den Intensitäten am Maximum

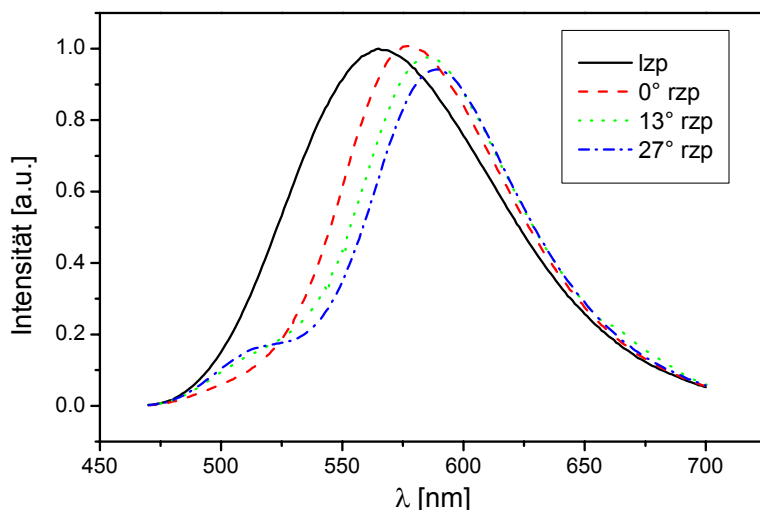
Die Werte für die ersten beiden Proben sind bei allen Winkeln negativ und relativ klein. Sie zeigen kaum eine Abhängigkeit vom Probenwinkel.

Die Probe DANS-pitch61 zeigt in allen Probenorientierungen die größten  $g_e$ -Werte. Betrachtet man nur die Intensitäten am Maximum, sind die Polarisationsgrade sehr viel größer als für die integralen Intensitäten. Die Erklärung dafür wurde bereits geliefert. Die letzten drei Pro-

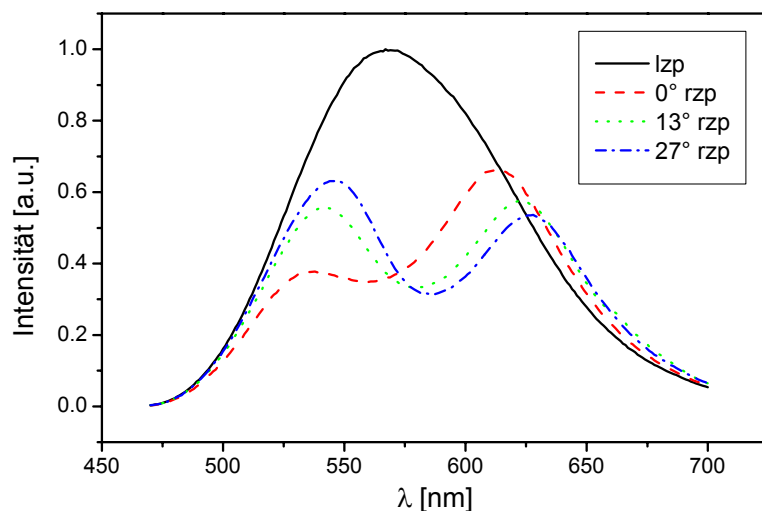


ben zeigen eine deutliche Abhängigkeit der  $g_e$ -Werte vom Probenwinkel. Die Steigung dieser Abhängigkeit ist aber nicht für alle drei Proben gleich. Für die Probe DANS-pitch54 steigen die Dissymmetriefaktoren mit zunehmendem Probenwinkel an, für DANS-pitch61 und DANS-pitch68 nehmen sie ab. Diese Steigungen sind größer, wenn man die nur die Intensitäten am Maximum betrachtet.

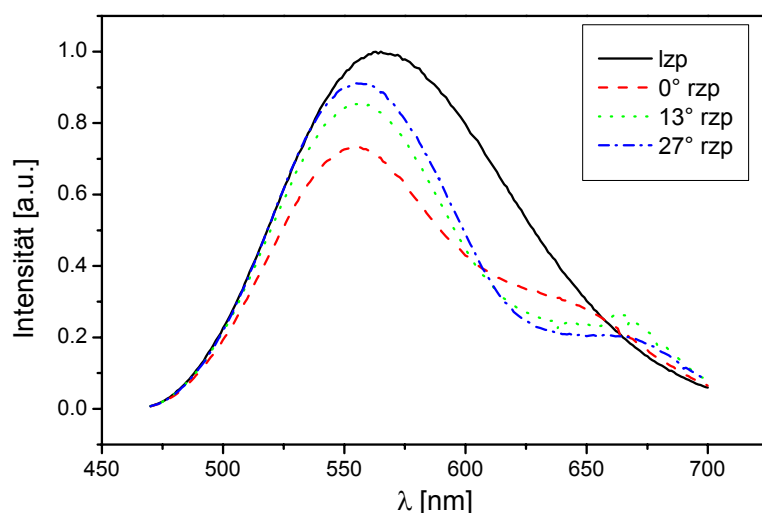
Der Grund für die Richtung der Steigung erschließt sich, wenn man die Spektren betrachtet, die in Reflexionsgeometrie aufgenommen worden sind (Abbildungen 5.19 – 5.21). Die lzp-Spektren wurden normiert, die dazugehörigen rzp-Spektren wurden mit dem selben Normierungsfaktor multipliziert. Abgebildet ist jeweils das lzp-Spektrum für die Probenstellung in  $0^\circ$ . Auf die anderen lzp-Spektren wurde verzichtet, da sie deckungsgleich mit dem abgebildeten sind.



**Abb. 5.19** Winkelabhängigkeit der CPE der Probe DANS-pitch54 in Reflexionsgeometrie



**Abb. 5.20** Winkelabhängigkeit der CPE der Probe DANS-pitch61 in Reflexionsgeometrie



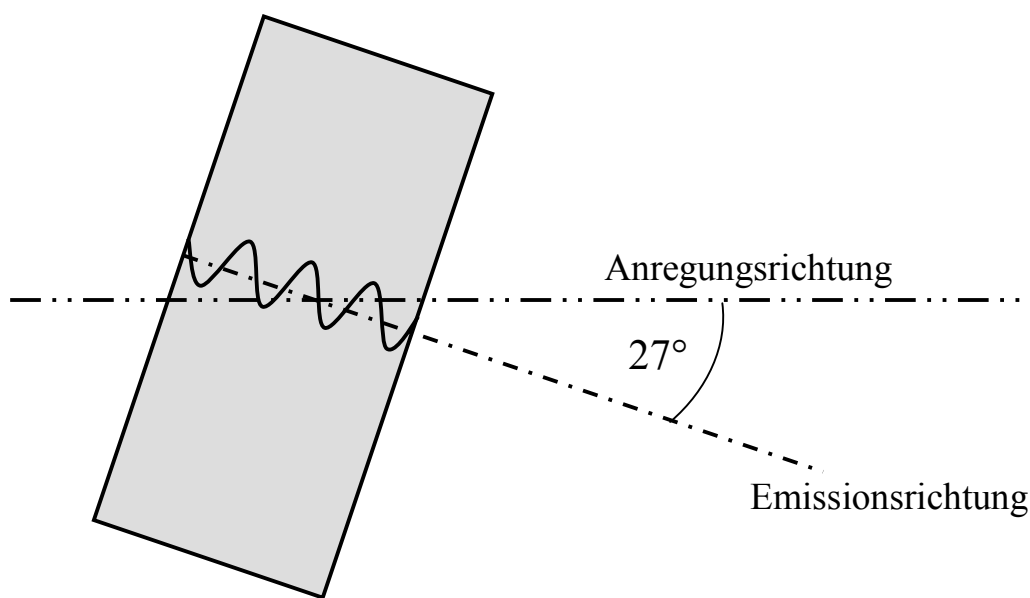
**Abb. 5.21** Winkelabhängigkeit der CPE der Probe DANS-pitch54 in Reflexionsgeometrie

Bei allen drei Proben wandert mit zunehmendem Probenwinkel  $\Theta$  der Bereich der unterdrückten rechtshändigen Fluoreszenz zu höheren Wellenlängen. Den größten Einfluss auf die Form der Fluoreszenzbande hat die Drehung von  $0^\circ$  auf  $13^\circ$ .

Der Bereich der unterdrückten Fluoreszenz ist im letzten Kapitel mit der zentralen Wellenlänge der Selektivreflexion identifiziert worden. In den CD-Messungen ist gezeigt worden, dass ihre Lage sich beim Herausdrehen der Probe aus der  $0^\circ$ -Stellung zu kleineren Wellenlängen hin verschiebt, wobei die größte Verschiebung bei der Drehung von der  $13^\circ$ - auf die  $27^\circ$ -Stellung stattfindet.

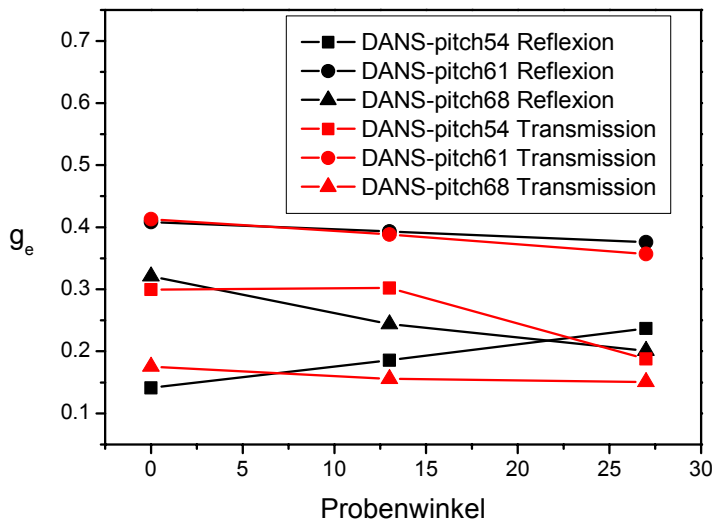
Es gilt nun zu beachten, dass die Stellung in  $0^\circ$  im Anregungsstrahlengang einer Orientierung der Helixachse zum Emissionsstrahlengang von  $27^\circ$  bedeutet und umgekehrt. Indem man die Probe aus ihrer  $0^\circ$ -Stellung im Anregungsstrahlengang herausdreht, dreht man sie in ihre  $0^\circ$ -Stellung im Emissionsstrahlengang hinein (Abbildung 5.22). Daher bewegt sich der unterdrückte Wellenlängenbereich in obigen Spektren in die zu erwartende Richtung.

In Probe DANS-pitch54 wandert das Zentrum der Reflexionsbande in die Fluoreszenzbande hinein, in Probe DANS-pitch68 wandert es wieder heraus. Dadurch kommen die unterschiedlichen Steigungen für diese beiden Proben zustande. In Probe DANS-pitch61 wandert die kurzwellige Flanke der Reflexionsbande in die Fluoreszenzbande, so dass in diesem Bereich die rzp Fluoreszenz erhöht wird und die  $g_e$ -Werte absinken.



**Abb. 5.22** Orientierung der Probe relativ zum Anregungs- und Emissionsstrahlengang. Probe steht definitionsgemäß in  $27^\circ$ -Stellung. Orientierung der Helixachse zur Emissionsrichtung beträgt  $0^\circ$ .

Zum Vergleich mit den Messungen in Transmission sollen die Werte aus den integralen Intensitäten herangezogen werden (Abbildung 5.23).



**Abb 5.23** Vergleich der Dissymmetriefaktoren in Reflexions- und Transmissionsgeometrie

Für die Probe DANS-pitch61 sind die Werte nahezu identisch. Dieser Befund überrascht, da beide Kurven eigentlich invers zueinander verlaufen sollten (Probenorientierung von  $0^\circ$  bedeutet eine Helixachsenorientierung von  $27^\circ$  zur Emissionsrichtung und umgekehrt).

Bei Probe DANS-pitch68 sind die Werte in Reflexionsgeometrie deutlich höher als in Transmissionsgeometrie, aber der Verlauf mit dem Probenwinkel ist für beide Geometrien wieder ähnlich.

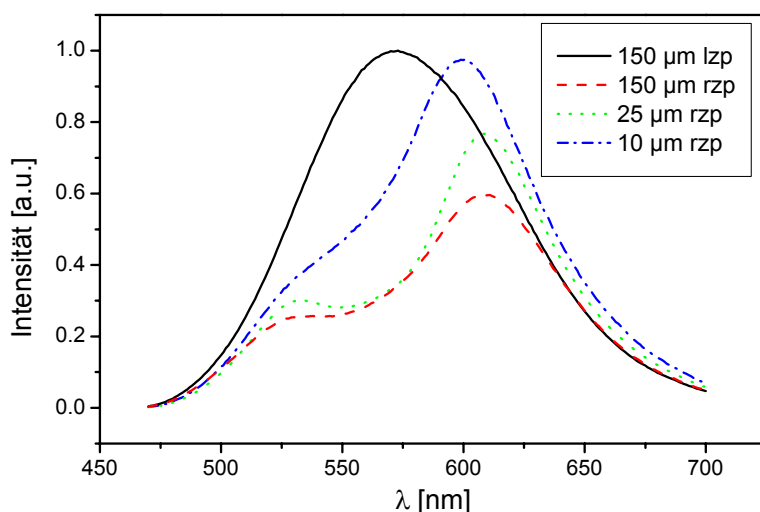
Für die Probe DANS-pitch54 sind in  $0^\circ$ - und  $13^\circ$ -Stellung die Werte in Transmissionsgeometrie höher als in Reflexionsgeometrie, bei  $27^\circ$  ist es umgekehrt.

Ein plausibler Grund für das unterschiedliche Verhalten der Proben in den beiden verschiedenen Geometrien konnte nicht gefunden werden. Eine Erklärung könnten die unterschiedlichen Strecken sein, die der Anregungsstrahl und der detektierte Fluoreszenzstrahl in der Probe für die eine oder andere Geometrie zu durchlaufen haben, so dass die beiden konkurrierenden Prozesse der Unterdrückung der rechtshändigen Fluoreszenz im Zentrum des Reflexionsbandes und die Verstärkung an den Bandkanten durch eine erhöhte Zustandsdichte in unterschiedlichem Maße zur CPE beitragen.

### 5.3.3 Einfluss der Probendicke auf die CPE

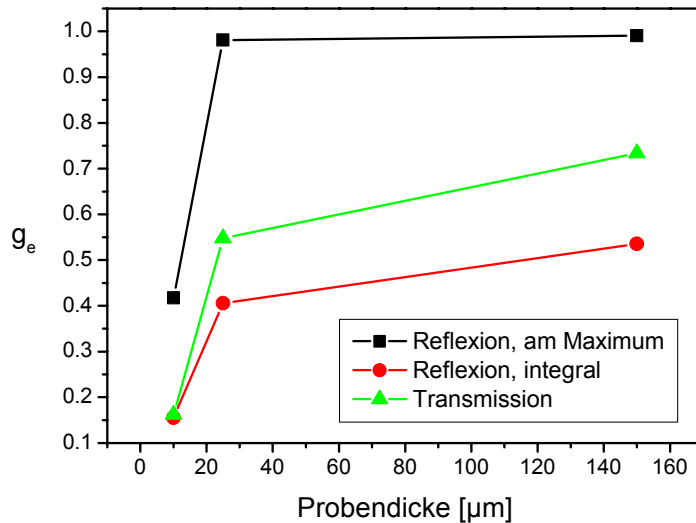
Es wurden drei Zellen präpariert, die mit einer Mischung befüllt wurden, welche in ihrer Zusammensetzung der Probe DANS-pitch61 entspricht. Dieses System wurde gewählt, weil hier die größten Polarisationsgrade gefunden worden waren. Die Befüllung fand statt bei ca. 100 – 110°C und dauerte 4 h. Die Innenseiten der Zellen waren mit Reibetransfer-PTFE beschichtet worden. Die Zellen wurden in 0°-Stellung untersucht, in Reflexions- und Transmissionsgeometrie.

In Reflexionsgeometrie ergaben sich die Spektren in Abbildung 5.24. Die rzp Spektren wurden zusammen mit ihrem dazugehörigen lzp Spektrum normiert. Es zeigt sich, dass der Polarisationsgrad bei der 10 µm-Zelle deutlich geringer ist als bei der 25 µm-Zelle und sich der Vorzeichenwechsel an der langwelligen Flanke sich deutlicher bemerkbar macht. Offensichtlich ist der Weg, den das Fluoreszenzlicht in der Probe durchläuft, zu gering, um durch die Selektivreflexion das rechtshändige Licht im selben Maß zu unterdrücken wie in den dickeren Zellen. Eine Vergrößerung des Zelldurchmessers von 25 µm auf 150 µm hat nur noch eine geringfügige Erhöhung des Polarisationsgrades zur Folge. Nach 25 µm ist bereits eine Art Sättigung erreicht. Nur noch die rechte Flanke, wo die CPE das Vorzeichen wechselt, wird weiter abgesenkt. In der 150 µm-Probe ist der Vorzeichenwechsel vollständig unterdrückt.



**Abb. 5.24** CPE einer DANS-pitch61-Probe in unterschiedlich dicken Zellen

Die aus den Spektren gewonnenen  $g_e$ -Werte (wieder aus den Intensitäten am Maximum und den integralen Intensitäten) werden in Abbildung 5.25 mit den Werten verglichen, die in Transmissionsgeometrie gemessen wurden.

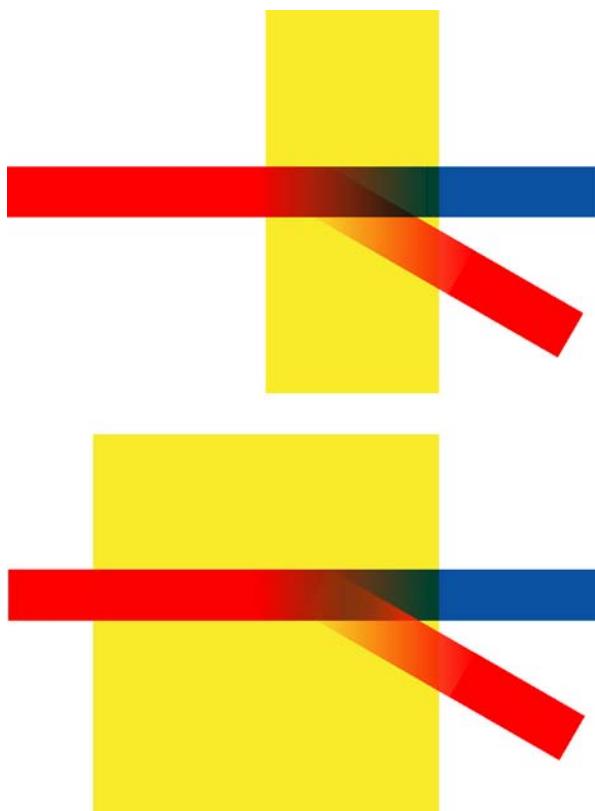


**Abb. 5.25** Vergleich der  $g_e$ -Werte bei variabler Probendicke für Reflexion und Transmission

In allen drei Kurven erkennt man den steilen Anstieg zwischen 10 und 25  $\mu\text{m}$  und die Sättigung oberhalb davon. Die Dissymmetriefaktoren aus den Werten am Maximum sind, wie schon vorher festgestellt (Kap. 5.3.1), deutlich größer als die aus den integralen Intensitäten gewonnenen. Die Werte für die Messung der integralen Intensitäten folgen dem Gang der Messungen in Transmission, wenn auch die Werte der Transmissionsmessung besonders bei den dickeren Proben größer sind als die Werte aus den Reflexionsmessungen.

Der Grund hierfür ist der Ort in der Probe, wo die Fluoreszenzstrahlung entsteht. Bei dünnen Proben, wo die Extinktion durch den Farbstoff relativ gering ist, wird die Emission über nahezu die gesamte Probendicke erzeugt. Der Weg, den sie durch die cholesterische Struktur zurücklegt, ist also nahezu gleich für die Detektion in Transmissions- und Reflexionsgeometrie (Abbildung 5.26).

In sehr dicken Proben findet aber die Absorption des Anregungslichtes vor allem auf der Probenseite statt, von der das Licht einfällt. In diesem Bereich entsteht auch das Fluoreszenzlicht, das nun in Transmissionsrichtung einen sehr weiten Weg durch die cholesterische Struktur zurücklegen muss, in Reflexionsrichtung aber einen bedeutend kürzeren. Daher sollten die in Transmission gemessenen Polarisationsgrade auch bedeutend höher sein als die in Reflexion gemessenen.

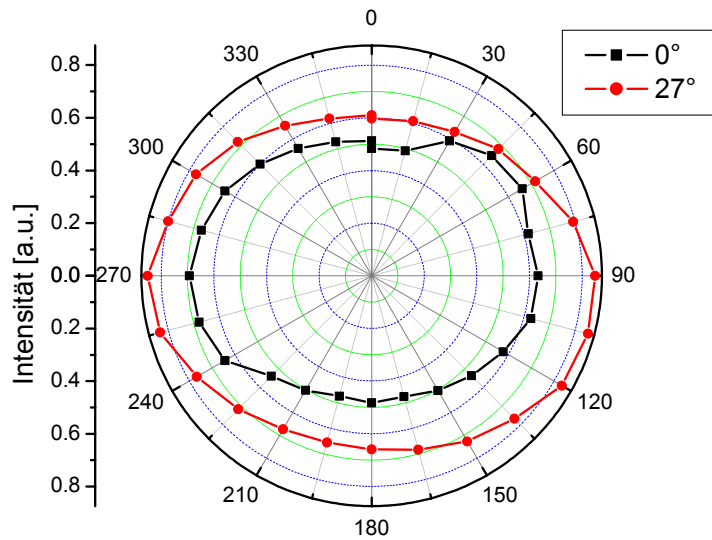


**Abb. 5.26** Weg des Anregungslichtes (blau) und des Fluoreszenzlichtes (rot) bei verschiedenen dicken Proben

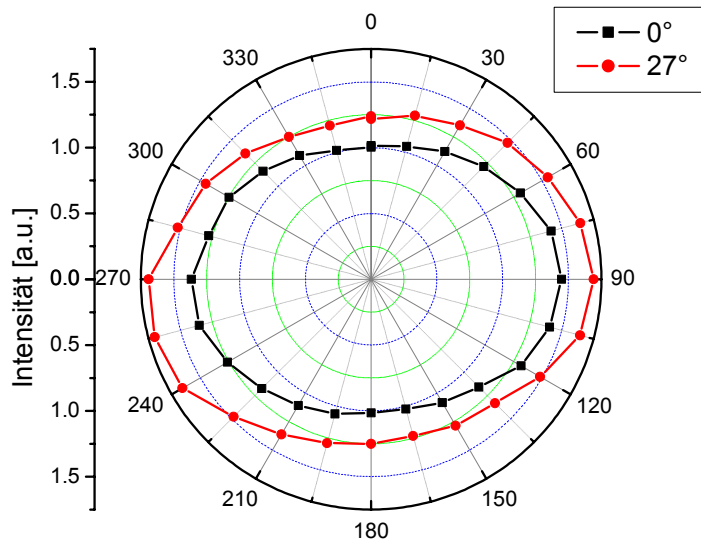
#### 5.3.4. Linearpolarisation

An zwei Proben, DANS-pitch45 und DANS-pitch68, wurde auch bestimmt, ob ein Teil der Emission linear polarisiert ist. Dazu wurde ein Linearpolarisator im Emissionsstrahlengang in 15°-Schritten rotiert. Um die Polarisationsabhängigkeit des Detektors auszugleichen, wurden die Intensitätswerte bezogen auf die Intensitäten, die man an einer Glaszelle mit 0,2 w% DANS in PMMA gewonnen hatte.

Die Proben wurden in zwei Orientierungen untersucht: in 0°-Stellung und in 27°-Stellung. Die Befüllrichtung der Zellen stimmte überein mit der 0°-Stellung des Linearpolarisators. In den Abbildungen 5.27 und 5.28 sind die korrigierten Intensitäten als Funktion der Polarisatorstellung aufgetragen.



**Abb. 5.27** Linearpolarisation der Probe DANS-pitch45



**Abb. 5.28** Linearpolarisation der Probe DANS-pitch68

Die Proben zeigen eine gewisse Linearpolarisation senkrecht zur Befüllrichtung. Ein Grund dafür könnten mechanische Kräfte sein, welche die cholesterische Struktur beim Befüllen der Zelle verzerrt haben. Es wurde ein Art Anisotropie  $P$  nach der Definition (46) berechnet, um den Effekt zu quantifizieren:

$$P = \frac{I_{90} - I_0}{I_{90} + I_0} \quad (46)$$



**Tab. 5.3** Fluoreszenz-Anisotropien der Proben DANS-pitch45 und DANS-pitch68

	<b>I<sub>0</sub></b>	<b>I<sub>90</sub></b>	<b>P</b>
DANS-pitch45, 0°	0,483	0,662	0,157
DANS-pitch45, 27°	0,628	0,850	0,150
DANS-pitch68, 0°	1,015	1,406	0,162
DANS-pitch68, 27°	1,234	1,960	0,227

Die Anisotropien (Tabelle 5.3) bewegen sich alle in derselben Größenordnung, und auch ein gravierender Unterschied zwischen den Probenorientierungen ist nicht auszumachen.

## 5. 4 Untersuchungen an aufgestrichenen Filmen

Bei einer Probendicke von 10 µm waren schon Einbußen im Polarisationsgrad zu erkennen. Es stellt sich die Frage, ob bei noch dünneren Filmen eine Zirkularpolarisation überhaupt noch zu erwarten ist.

Zwei Reihen von Proben wurden präpariert, indem eine Mischung des zyklischen Siloxans mit DANS auf einen 140°C heißen Objektträger mit einem Rasiermesser von Hand aufgestrichen wurde. Dabei wurde der Flüssigkristall durch die Scherkräfte orientiert. Nach dem Aufstreichen wurde er noch für 30 sek. auf der Heizbank getempert und dann abgekühlt, wobei der Film glasartig erstarrte. Es wurden zwei Mischungen verwendet: eine entsprechend der Zusammensetzung der Probe DANS-pitch45 und eine entsprechend der Zusammensetzung der Probe DANS-pitch61. Daraus ergaben sich die Reihen DANS-blade45 mit den Proben a,b und c sowie die Reihe DANS-blade61 mit den Proben a,b,c,d und e. So steht ein System zur Verfügung, bei dem die Anregungswellenlänge im Bereich der Selektivreflexion liegt, und eines, bei dem die Emissionswellenlänge im Bereich der Selektivreflexion liegt.

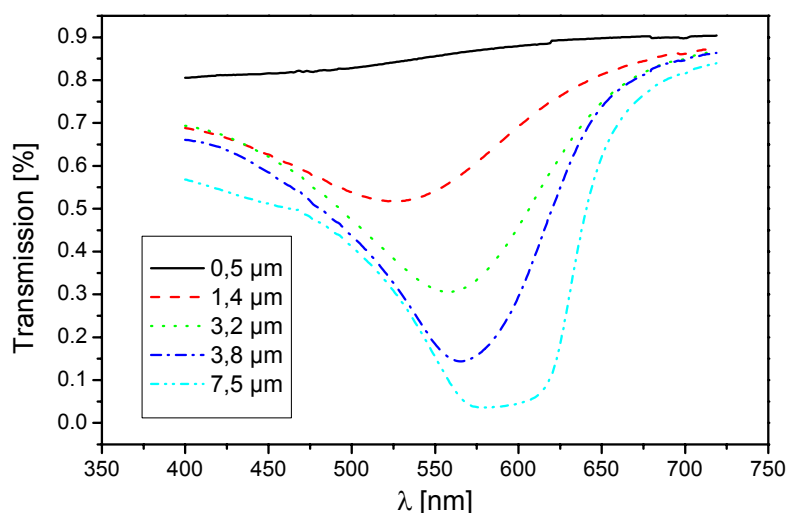
Die Probendicke wurde per Hand durch den Aufstreichdruck kontrolliert. Die Dicke wurde nach der Messung mit einem Oberflächenprofilometer bestimmt (Tabelle 5.4).

**Tab. 5.4** Probendicken der Reihen DANS-blade45 und DANS-blade61

Probename	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]
DANS-blade45-a	2,1
DANS-blade45-b	2,9
DANS-blade45-c	7,5
DANS-blade61-a	0,5
DANS-blade61-b	1,4
DANS-blade61-c	3,2
DANS-blade61-d	3,8
DANS-blade61-e	7,5

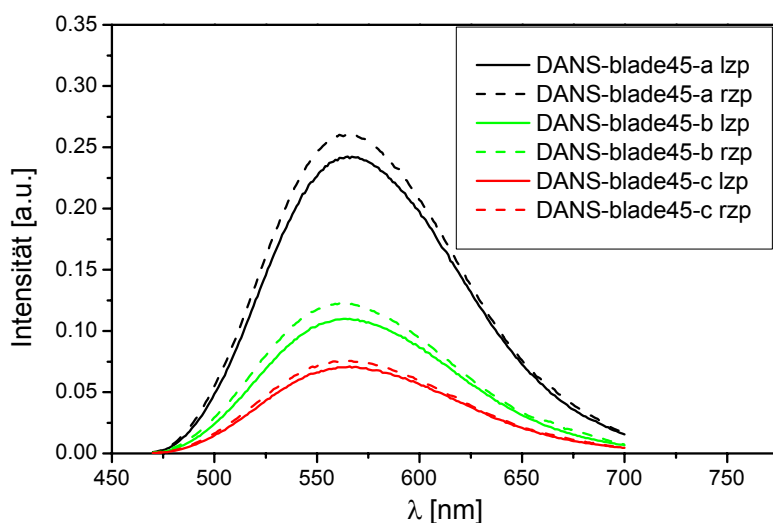
### 5.4.1 Zirkulardichroismus

An den Proben der DANS-blade61-Reihe wurden Absorptionsspektren mit rzp Licht aufgenommen. In Abbildung 5.29 ist die Transmission aufgetragen. Erst bei der dicksten Probe ( $7,5 \mu\text{m}$ ) wird nahezu das gesamte Licht reflektiert. Bei dünneren Proben ist die Selektivreflexion nicht so stark ausgebildet, aber noch immer deutlich vorhanden. Nur bei der dünnsten Probe konnte keine Selektivreflexion detektiert werden. Die Lage und Form der Reflexionsbande ändert sich leicht mit der Probendicke.

**Abb. 5.29** Transmission der Proben der DANS-blade61-Reihe, aufgenommen mit rzp Licht

### 5.4.2 Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Probendicke

Alle Proben wurden in Transmission und Reflexion untersucht. Die Proben standen immer in 0°-Stellung im Anregungsstrahl. Abbildung 5.30 zeigt die Spektren in Reflexionsgeometrie der DANS-blade45-Reihe. Sowohl die Spektrenform als auch die Händigkeit der polarisierten Emission stimmen überein mit den Fluoreszenzspektren der sehr viel dickeren Sandwich-Probe. Eine Verzerrung der rechtshändigen Bande war nicht zu erwarten, da das Reflexionsband zu weit weg vom Fluoreszenzmaximum liegt.

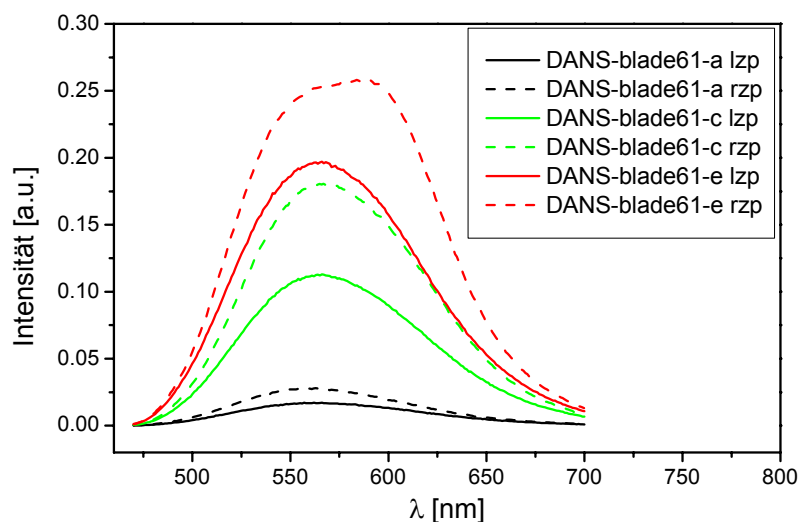


**Abb. 5.30** Zirkular polarisierte Fluoreszenzspektren der DANS-blade45-Reihe

Bei der dicken Sandwich-Probe DANS-pitch61 war die Form der rechtshändigen Fluoreszenzbande eindeutig von dem im selben Spektralbereich liegenden Reflexionsband verzerrt worden. Der kurzwellige Bereich war unterdrückt, der langwellige leicht verstärkt worden. Insgesamt überwog die links zirkular polarisierte Komponente.

Bei den dünnen, gezogenen Filmen findet sich ein komplett anderes Verhalten (Abbildung 5.31): Bis auf den allerdicksten Film (7,5  $\mu\text{m}$ ) sind die rzp Spektren nicht verzerrt. Ihre Form gleicht denen der entsprechenden lzp Komponente, wie im Fall der DANS-blade45-Reihe, bei der das Reflexionsband außerhalb der Fluoreszenzbande liegt. Beim dicksten Film DANS-blade61e deutet sich erstmals eine Bandenform an, wie sie bei den dickeren Filmen gefunden worden war. Obwohl fast alle Proben eine Selektivreflexion aufweisen, scheint ihr Einfluss auf die Emission sich doch erst ab einer gewissen Schichtdicke deutlich bemerkbar zu machen. Ein weiterer bedeutender Unterschied zu den Sandwich-Proben ist die Händigkeit der CPE: Bei allen Filmen der DANS-blade61-Reihe sind die rechtshändigen Komponenten intensiver

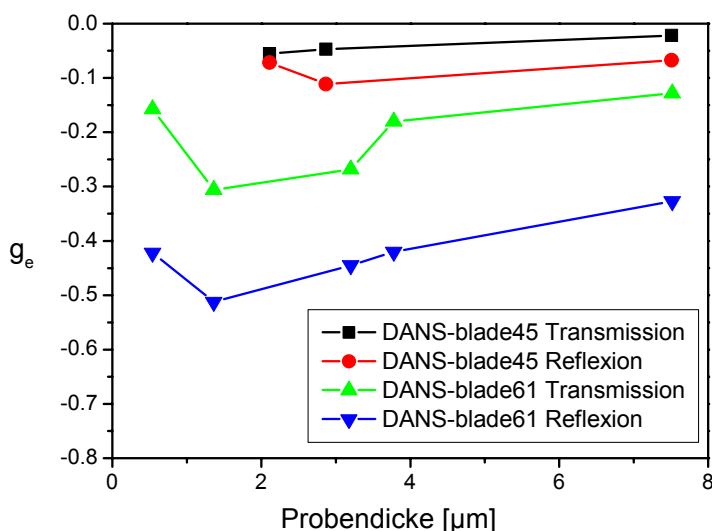
als die linkshändigen. Es findet sich also ein ähnliches Verhalten wie bei den dünnen und dicken Proben derjenigen Mischungen, bei denen die Wellenlänge der Selektivreflexion kleiner ist als die Wellenlänge der Fluoreszenz (DANS-pitch45, DANS-blade45). Als Grund hierfür war die Erhöhung der Zustandsdichte rechts zirkular polarisierter Händigkeit an der Reflexionsbandkante vorgeschlagen worden. Anscheinend läuft dieser Vorgang bei geringen Schichtdicken bevorzugt ab vor der damit konkurrierenden Unterdrückung der umgekehrten Händigkeit durch die Selektivreflexion. Dies würde auch die Händigkeit der Zirkularpolarisation bei den Cellulosederivaten erklären. Dort lagen zwar ausgesprochen dicke Filme vor, aber die Selektivreflexion war aufgrund einer schlechteren Orientierung nur wenig ausgeprägt (vgl. Kapitel 4.4.1). Im Fall einer geringen Selektivreflexion scheint deren unterdrückende Wirkung auf Licht der einen Händigkeit durch die Erzeugung von Licht der entgegengesetzten Händigkeit überkompensiert zu werden.



**Abb. 5.31** Zirkular polarisierte Fluoreszenzspektren der DANS-blade61-Reihe

Die aus den Messungen in beiden Geometrien gewonnenen Dissymmetriefaktoren, berechnet aus den integralen Intensitäten, sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Die Werte für die Reihe DANS-blade45 sind sehr gering und ändern sich kaum mit der Schichtdicke. Für die DANS-blade61-Reihe ergibt sich ein Dickenbereich ( $1 - 2 \mu\text{m}$ ) maximaler Zirkularpolarisation. Bei kleineren Filmdicken ist der vom Licht zurückgelegte Weg durch die cholesterische Struktur wohl zu gering, um einen hohen Effekt hervorzurufen. Oberhalb dieses Bereiches wird die rechtshändige Fluoreszenz in der Mitte der Fluoreszenzbande immer mehr von der mit zunehmender Schichtdicke ständig stärker einwirkenden Selektivreflexion unterdrückt. Aber

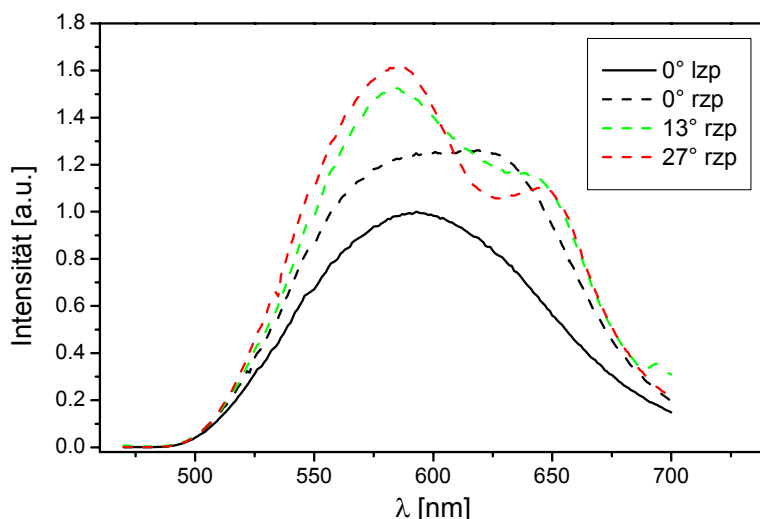
einer gewissen Schichtdicke sollte erwartungsgemäß eine Umkehr im Vorzeichen von  $g_e$  stattfinden, und die CPE sollte übergehen in das an den Sandwichproben gefundene Verhalten. In beiden Fällen zeigen die Kurven für Transmission und Reflexion tendenziell denselben Verlauf, wobei die in Reflexion gemessenen Werte betragsmäßig größer sind als die Werte, die in Transmission gewonnen wurden.



**Abb. 5.32** Vergleich der Dissymmetriefaktoren der blade-Reihen

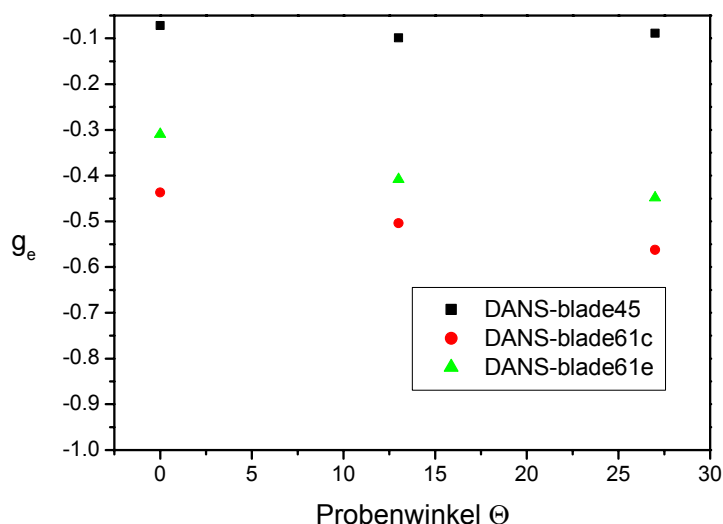
### 5.4.3 Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Probenwinkel

Die drei Proben DANS-blade45a, DANS-blade61c und DANS-blade61e wurden jeweils in den drei Probenorientierungen von 0, 13 und 27° in Reflexionsstellung untersucht. Die Spektren für die ersten beiden Proben hatten für beide Händigkeiten dieselbe unverzerrte Form. Für die Probe DANS-blade61e war bereits eine Verzerrung der rechtshändigen Fluoreszenz durch das Reflexionsband in 0°-Stellung beobachtet worden. Bei einer Drehung der Probe verändert sich die Spektrenform hin zu einem Doppelpeak (Abbildung 5.33), ähnlich den Befunden an der Sandwich-Probe DANS-pitch61 (Abbildung 5.20, Kapitel 5.3.2).



**Abb. 5.33** Veränderung der CPE mit dem Probenwinkel

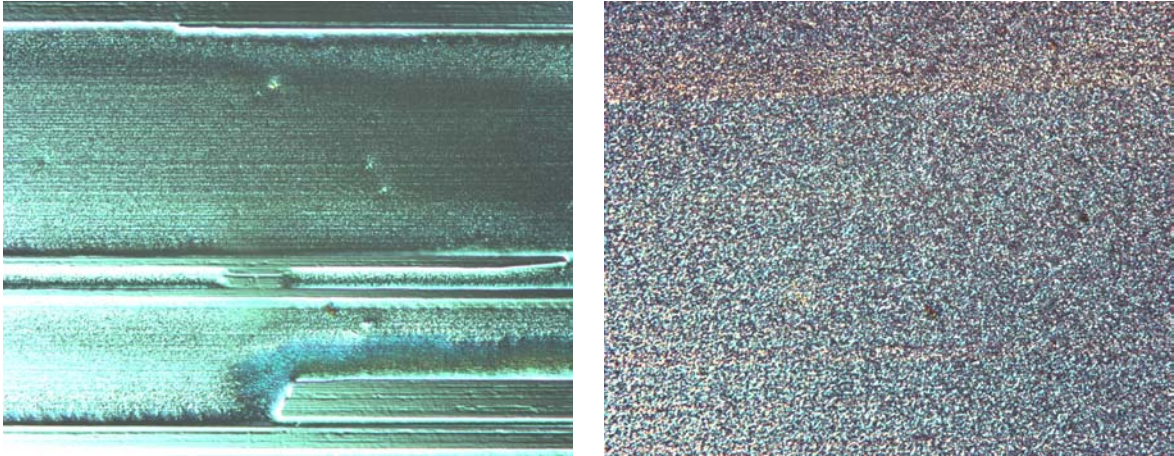
Es wurden die  $g_e$ -Werte aus den integralen Intensitäten bestimmt (Abbildung 5.34). Die Probe DANS-blade45 zeigt keine deutliche Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Probenwinkel, wie auch schon die entsprechende Sandwich-Probe. Die beiden DANS-blade61-Proben zeigen zum einen höhere Polarisationsgrade und eine ausgeprägtere Abhängigkeit vom Probenwinkel, wie aus den Spektren in Abbildung 5.33 schon zu erwarten gewesen. Interessanterweise macht sich der Probenwinkel für beide Proben ungefähr im gleichen Maße bemerkbar, obwohl für die dünnere DANS-blade61c-Probe keine Verzerrung der rzp-Komponente im Spektrum zu erkennen ist, wohl aber für die dickere Probe DANS-blade61e.



**Abb. 5.34** Abhängigkeit des Dissymmetriefaktors vom Probenwinkel bei verschiedenen aufgestrichenen Proben

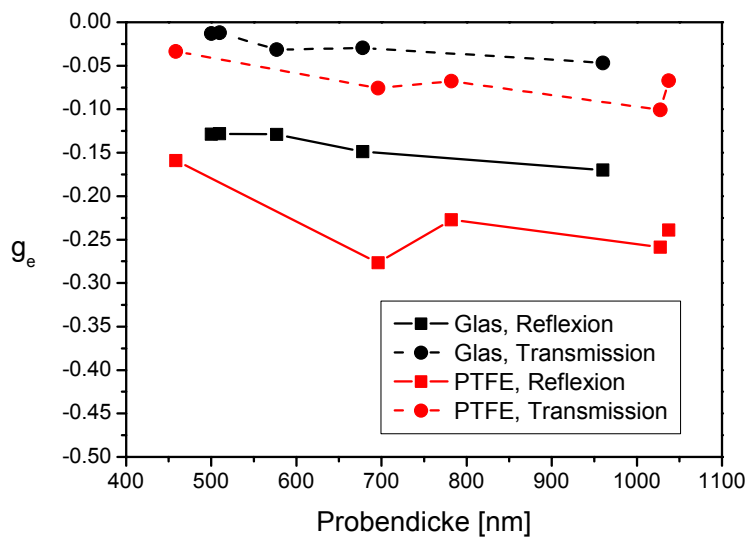
## 5.5 Untersuchungen an Spin-Coat-Filmen

Es wurden zwei Reihen von Spin-Coat-Filmen präpariert: Eine Reihe auf Glas, eine andere Reihe auf Reibetransfer-PTFE. Präpariert wurden die Filme aus 5 w% iger Lösung von einer Mischung analog zur Probe DANS-pitch61 (0,2 w% DANS) und DANS-pitch68. Ihre Dicke wurde durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit zwischen 500 und 2500 U/min eingestellt. Dadurch wurden verschieden Filmdicken im Bereich zwischen 1 und 0,5  $\mu\text{m}$  erreicht. Beide Filmereihen wurden nach dem Spin-Coating für 4 h bei 100°C getempert. Bei den dünneren Filmen setzte teilweise eine Entnetzung von der Oberfläche ein. Im Polarisationsmikroskop zeigte sich, dass bei dünnen Filmen eine gewisse lineare Orientierung vorliegt (Abbildung 5.35). Bei dickeren Filmen lässt sich keine spezifische Textur beobachten. Es scheint so, als zerfiele die Struktur in viele kleine Mikrodomänen. Trotzdem ist bei diesen dicken Filmen eine Selektivreflexion zu beobachten.



**Abb. 5.35** Polarisationsmikroskopische Aufnahme an Spin-Coat-Filmen von einem dünnen Film (1,1 µm) und einem dicken Film (3,6 µm).

Der Dissymmetriefaktor wurde in Transmission und Reflexion bestimmt. Die Probe befand sich dabei in 0°-Stellung. Es wurde darauf geachtet, dass keine entnetzten Stellen untersucht wurden. Die Dicken der Proben wurden nach der Messung mit einem Oberflächenprofilometer an der untersuchten Stelle ermittelt.



**Abb. 5.36** Dissymmetriefaktoren der Spincoatfilme

Es zeigt sich die allgemeine Tendenz, dass die Beträge der Dissymmetriefaktoren mit zunehmender Schichtdicke steigen (Abbildung 5.36). Die Werte in Reflexion sind immer deutlich größer als die Werte in Transmission, aber der Verlauf der Werte mit der Schichtdicke ist für



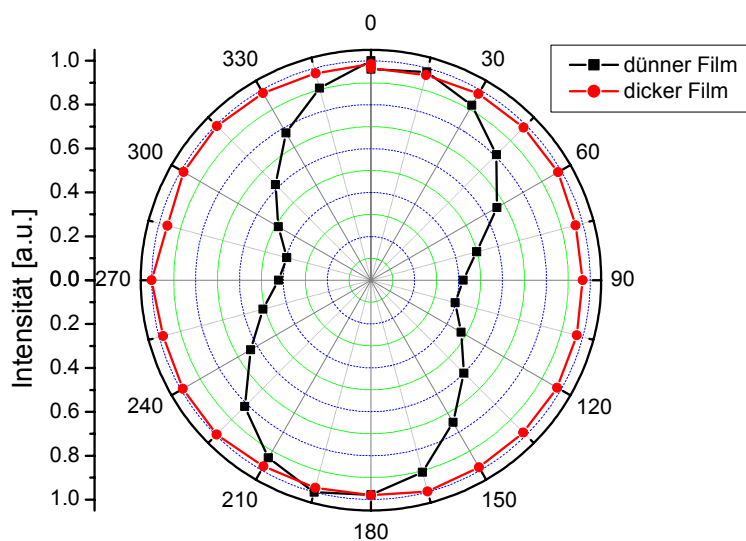
beide Geometrien ähnlich. Die Verwendung der Orientierungsschichten aus PTFE erhöht die Polarisationsgrade deutlich gegenüber einer reinen Glasoberfläche.

Die Linearpolarisation wurde an zwei Filmen gemessen, die der Zusammensetzung der Probe DANS-pitch68 entsprachen. Ein dünner Film ( $0,6 \mu\text{m}$ ) wurde mit einem dicken Film ( $3,6 \mu\text{m}$ ) verglichen (Abbildung 5.37). Nur der dünne Film zeigt eine ausgeprägte Linearpolarisation mit der Hauptachse in einem Winkel von  $15^\circ$  zur Reibrichtung. Bei der dünnen Probe kann anscheinend eine Ausrichtung der LC-Phase und der Emitter über die ganze Schichtdicke hin erfolgen. Bei der dicken Probe sind die untersten Schichten wohl auch ausgerichtet, aber der Hauptanteil der Fluoreszenz stammt aus der gesamten Schicht, wo keine lineare Ausrichtung vorliegt. Dafür spricht auch die unregelmäßige Textur, die unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet wurde.

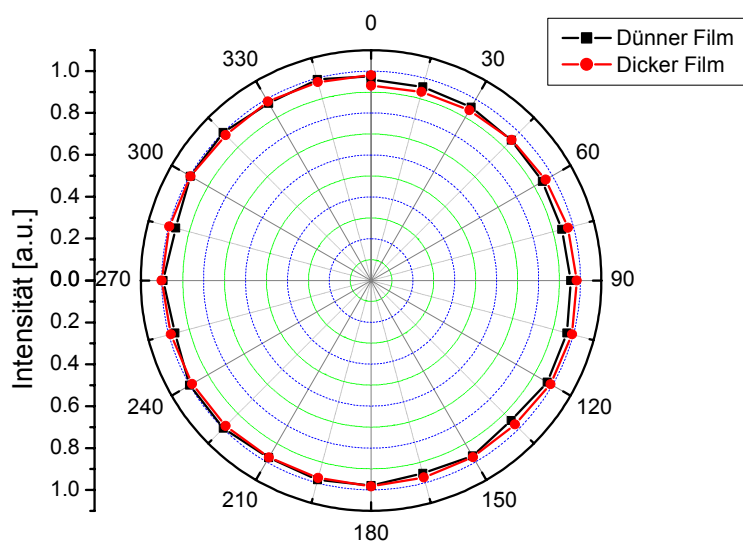
Die Achsen der Polfigur für die dünne Probe liegen eher bei  $15^\circ$  und  $105^\circ$ . Es wurde für beide Proben ein Polarisationsgrad ermittelt:

$$P = \frac{I_{105} - I_{15}}{I_{105} + I_{15}} \quad (47)$$

Verglichen werden diese Werte mit denen von Proben, die auf Glas aufgetragen worden sind (Abbildung 5.38). Auch hier erkennt man, wie bei dem dicken Film auf PTFE, keine ausgeprägte Linearpolarisation. Die Polarisationsgrade sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.



**Abb. 5.37** Linearpolarisation eines dicken und eines dünnen Spin-Coat-Films auf PTFE der Zusammensetzung analog zu DANS-pitch68



**Abb. 5.38** Linearpolarisation eines dicken und eines dünnen Spin-Coat-Films auf PTFE der Zusammensetzung analog zu DANS-pitch68

**Tab.5.5** Anisotropien der untersuchten Spin-Coat-Filme

	<b>P</b>
Dünner Film auf PTFE	-0,428
Dicker Film auf PTFE	-0,004
Dünner Film auf Glas	-0,002
Dicker Film auf Glas	0,022

## 5.6 Zusammenfassung

Die untersuchten zyklischen Siloxane zeigen auch in dünnen Schichten eine sehr viel intensivere Selektivreflexion als die Cellulosederivate. Dadurch lassen sich hohe Polarisationsgrade in Guest-Host-Systemen zusammen mit einem Fluoreszenzfarbstoff erzielen. Die rechtshändige cholesterische Überstruktur beeinflusst Intensität und Form des rechts zirkular polarisierten Fluoreszenzlichtes, je nach Lage der Selektivreflexion im Vergleich zur Fluoreszenzwellenlänge des Farbstoffes. Wenn beide Banden aufeinander fallen, wird das rechtshändige Licht im Zentrum der Bande unterdrückt, an den Banden aber in Übereinstimmung mit der Theorie für eindimensionale photonische Kristalle verstärkt. Wenn nur die Kante des Reflexionsbandes in den Fluoreszenzpeak hineinragt, findet nur diese Verstärkung des links zirkular polarisierten Lichtes statt. Es kommt dann zu einem Vorzeichenwechsel des Dissymmetriefaktors.

Mit abnehmender Schichtdicke verringern sich auch die Polarisationsgrade. Dünne, aufgestrichene Filme zeigen ebenfalls eine Vorzeichenumkehr des Polarisationsgrades, auch wenn ihre Selektivreflexion deutlich (aber unvollständig) ausgebildet ist und sich mit der Fluoreszenzbande deckt.

Sogar Spin-Coat-Filme zeigen noch relativ hohe Polarisationsgrade, wenn man sie auf einer PTFE-Orientierungsschicht aufbringt. Solche Schichten könnten sich zur Verwirklichung von organischen Leuchtdioden eignen, die zirkular polarisiertes Licht emittieren.

## 6 Zusammenfassung

Guest-Host-Systeme aus amorphen Polymeren und niedermolekularen Farbstoffen stellen vielversprechende Materialien für Anwendungen in der Optoelektronik dar. Ein Beispiel dafür ist ihre Verwendung als aktive Schicht in organischen Leuchtdioden. Durch eine supramolekulare Strukturierung lässt sich mit dünnen Filmen dieser Systeme eine Polarisierung des ausgesandten Lichtes erreichen. Einer Vielzahl von Arbeiten zur Linearpolarisation dieser anisotropen Polymer-Farbstoff-Filme stehen nur wenige Veröffentlichungen gegenüber, die sich mit der Zirkularpolarisation befassen.

Ziel dieser Arbeit war es, solche Guest-Host-Systeme zu finden, die zirkular polarisiertes Licht emittieren können. Eine Zirkularpolarisation sollte verwirklicht werden, indem eine flüssigkristalline, cholesterische Matrix als Host verwendet wurde. Für den Fall, dass die Fluoreszenzbande des Gastes sich mit der Selektivreflexion der Matrix deckt, wird eine Unterdrückung der Intensität des Fluoreszenzlichtes erwartet, je nach Händigkeit der cholesterischen Überstruktur. Je besser die cholesterische Struktur ausgeprägt ist, desto höhere Polarisationsgrade sollten sich erzielen lassen.

Zwei verschiedene flüssigkristalline Matrixmaterialien wurden verwendet: Zum einen flüssigkristalline Cellulosederivate, zum anderen oligomere zyklische Siloxane. Als Fluoreszenzfarbstoffe wurde ein Cumarin- und ein Stilben-Derivat ausgewählt. Das Cumarinderivat diente als Sondenfarbstoff, um zu untersuchen, ob in den festen Matrices Solvatochromieeffekte auftreten. Das Stilbenderivat diente als Fluoreszenzfarbstoff für die zirkular polarisierte Emission.

Die Cellulosederivate wurden durch eine Veresterung der Hydroxypropylcellulose (HPC) gewonnen. Es wurden verschiedene Seitenketten am Rückgrat verankert: aliphatische, aromatische und verschiedene chromophore Gruppen. Bei Raumtemperatur scheint eine Schichtstruktur vorzuliegen, in der die Hauptketten durch gekippte und verknäulte Seitenketten auf Abstand gehalten werden.

Oberhalb von  $T_g$  konnte für die meisten Derivate eine cholesterische Phase nachgewiesen werden. Die Derivate mit relativ kurzen Seitenketten zeigen eine Selektivreflexion im Sichtbaren, deren Reflexionsgrad wegen einer nur schwachen Orientierung aber eher gering ausfällt. Aus CD- und ORD-Messungen wurde bestimmt, dass die Cellulosederivate eine linksgängige Überstruktur bilden.

Die cholesterische Ganghöhe lässt sich durch den Substitutionsgrad, die Temperatur und durch Mischen mit anderen Cellulosederivaten oder niedermolekularen Dotanden einstellen. Die Chiralität des eingemischten Dotanden, Menthol, ist unerheblich für das Maß der konzentrationsabhängigen Verschiebung der Selektivreflexion. Eine deutliche Wechselwirkung mit dem Dotanden ist also vorhanden, aber offenbar wird durch sie keine chirale Information übertragen.

Betrachtet man die Wechselwirkungen unterschiedlicher aromatischer und aliphatischer Derivate mit Fluoreszenzfarbstoffen, dann sind Solvatochromieeffekte in Absorption und Emission zu beobachten. Obwohl in einer festen, amorphen Polymermatrix die fehlenden Relaxationskanäle eine solvatochrome Verschiebung überhaupt nicht erlauben sollten, findet man überraschenderweise relativ hohe Werte. Die Solvatochromie in den festen, amorphen Filmen lässt sich erklären mit den deutlich unterschiedlichen Glasktemperaturen oder mit verschiedenen Relaxationsmechanismen, die in einer niedermolekularen Lösung nur eine gering oder gar keine Rolle spielen (Umorientierung des Chromophors im freien Volumen, Polarisation funktioneller Gruppen oder Relaxation in der Zustandsdichte). Das Maß der Verschiebung ist allerdings für eventuelle Anwendungen zu gering. Deutlich stärkere Verschiebungen finden sich bei höheren Chromophorkonzentrationen, weil dann im Polymerfilm eine Excimerbildung verstärkt auftritt.

Der Polarisationsgrad der zirkular polarisierten Emission sowohl eines in die Cellulosederivate eingemischten als auch eines kovalent gebundenen Fluoreszenzfarbstoffes ist in allen Fällen sehr niedrig, da die cholesterische Struktur nur sehr unvollständig ausgebildet ist. Wegen ihrer zu geringen Orientierung eignen sich die synthetisierten Cellulosederivate daher nicht als Matrix für zirkular polarisiert emittierende Guest-Host-Systeme.

Entgegen den Erwartungen wird von der linksgängigen Helix das rechts zirkular polarisierte Licht stärker unterdrückt als das der entgegengesetzten Händigkeit. Eine Begründung dafür konnte aus den Messungen an der Cellulose alleine nicht gefunden werden. Daher wurde die Zirkularpolarisation der Fluoreszenz in höher geordneten, glasbildenden Flüssigkristallen untersucht, die im Gegensatz zu den Cellulosederivaten auch noch in relativ dünnen Schichten eine deutliche Selektivreflexion zeigen: in zyklischen Siloxanen.

In die cholesterischen Siloxane wurde wiederum der Farbstoff DANS eingebettet. Das Interesse der Untersuchungen galt vor allem zwei Parametern: der Probendicke und der relativen Lage der Selektivreflexion zur Fluoreszenzbande.

In 25  $\mu\text{m}$  Glaszellen hatten die Proben ihre Selektivreflexion voll ausgebildet. Dabei prägte die Reflexionsbande der rechtshändigen cholesterischen Matrix der rechtshändigen Emissionsbande des Farbstoffs eine spezielle Form auf. Der Effekt der Matrix auf die Emission ergibt sich aus zwei einander entgegengerichteten Phänomenen. Im Zentrum der Reflexionsbande wird durch die Selektivreflexion das Licht mit gleicher Händigkeit wie die der Matrix unterdrückt. An den Bandkanten wird Licht entgegengesetzter Händigkeit erzeugt, weil dort die Zustandsdichte für die der Matrix entgegengesetzte Händigkeit besonders groß ist (Theorie der eindimensionalen photonischen Kristalle). Dort kann es sogar zur Vorzeichenumkehr des Polarisationsgrades kommen. Von der Lage der Selektivreflexion hängt dadurch sehr stark die Höhe und das Vorzeichen des Polarisationsgrades ab.

Der Einfluss der Probendicke auf den Polarisationsgrad wurde untersucht an einer dünneren und einer sehr viel dickeren Probe. Vermindert man die Schichtdicke, sinkt der Polarisationsgrad rapide ab. Die Vorzeichenumkehr an der Bandkante macht sich stärker bemerkbar. Eine deutliche Erhöhung der Schichtdicke über 25  $\mu\text{m}$  hinaus verändert hingegen den Polarisationsgrad kaum noch. Man bewegt sich in einem Bereich der Sättigung.

Die Beobachtung, dass der Effekt der Polarisationsumkehr an der Bandkante für die Fluoreszenz von dünnen Filmen mit nur unvollständig ausgeprägter Selektivreflexion der bestimmende Prozess ist, wurde an aufgestrichenen Filmen und Spin-Coat-Filmen bestätigt. Bei allen Filmen mit unvollständig ausgeprägter Selektivreflexion überwiegt im Resonanzfall die rechtshändige Emission gegenüber der linkshändigen, ohne dass die Bandenformen der beiden entgegengesetzten Händigkeit sich voneinander unterscheiden, wie es bei dicken Proben der Fall ist. Damit konsistent sind die Beobachtungen an der Cellulose, wo ebenfalls bei geringen Reflexionsgraden eine unerwartete Händigkeit der Fluoreszenz gefunden worden war.

Durch eine PTFE-Orientierungsschicht konnten die Polarisationsgrade der Spin-Coat-Filme deutlich gesteigert werden (bis  $-0,3$ ). Sogar bei dünnen Filmen, die zum Einsatz in OLEDs in Betracht kommen, lassen sich also noch deutliche Polarisationsgrade erzielen. Die untersuchten Materialsysteme in solche Bauelemente zu integrieren und deren Polarisationsgrad sowie ihre Leuchtstärke zu optimieren, könnte eine Herausforderung für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der zirkular polarisiert emittierenden Guest-Host-Systeme sein.

## 7 Literaturverzeichnis

### Kapitel 1

- [1] D.J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637
- [2] G. Smets, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 50, 17
- [3] J.A. Osakeni, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* **1994**, 27, 739
- [4] H. Vestweber, J. Pommerehne, R. Sandner, R.F. Mahrt, A. Greiner, W. Heitz, H. Bässler, *Synthetic Metals* **1995**, 68, 263
- [5] J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 61, 761
- [6] Y. Yang, Q. Pei, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 934
- [7] Y.G. Ma, J.G. Tang, S.Y. Liu, J.M. Huang, J.C. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 39, 1027
- [8] Y. Yang, H.J. Jiang, S.Y. Liu, X.M. Zhou, F. Wu, W.J. Tian, Y.G. Ma, J.C. Shen, *Synth. Met.* **1997**, 91, 335
- [9] M. Grell, D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 895
- [10] M. Schadt, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 305

### Kapitel 2

- [1] G.W. Gray (Ed.), *“Thermotropic Liquid Crystals”*, Wiley, New York **1987**
- [2] P.J. Collings, *„Liquid Crystals: Nature’s Delicate Phase of Matter“*, Princeton University Press, Princeton **1990**
- [3] S. Chandrasekhar *„Liquid Crystals“*, 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press **1992**
- [4] H. Stegemeyer (Guest Ed.), *“Liquid Crystals”*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt **1993**
- [5] F. Vögtle, *“Supramolekulare Chemie”*, Teubner, Stuttgart **1989**
- [6] N.A. Platé, *„Liquid Crystal Polymers“* (Ed.), Plenum Press, New York **1993**
- [7] N.A. Platé, V.P. Shibaev, *“Comb-like Polymers and Liquid Crystals”*, Khimia, Moskau **1980**
- [8] J.M.G. Cowie *„Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“*, Vieweg, Braunschweig **1997**

- [9] A. Elliot, E. Ambrose, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 246
- [10] C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 52, 571
- [11] C. Robinson, *Tetrahedron* **1961**, 13, 219
- [12] D. Gray, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **1983**, 37, 179
- [13] P. Zugenmaier „*Cellulosic Liquid Crystals*“ in „*Handbook of Liquid Crystals*“, D. Demus (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, New York **1998**
- [14] P.W. Morgan, *Macromolecules* **1977**, 10, 1381
- [15] A. Blumstein, M.M. Gauthier, O. Thomas, R.B. Blumstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1985**, 79, 33
- [16] P. Keller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1985**, 6, 255
- [17] G. Rehage, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1984**, 32, 287
- [18] H. Finkelmann, G. Rehage, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1980**, 181, 31
- [19] H. Finkelmann, H. Ringsdorf, J.H. Wendorff, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 273
- [20] J.L. White, J.F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* **1978**, 33, 137
- [21] G. Friedel, *Ann. Phys.* **1922**, 18, 273
- [22] D. Vorländer, F. Janecke, *Z. Phys. Chem.* **1913**, 85, 697
- [23] Ya. S. Freidzon, V.P. Shibaev, „*Liquid-Crystal Polymers of the Cholesteric Type*“ in N.A. Platé, „*Liquid Crystal Polymers*“ (Ed.), Plenum Press, New York **1993**
- [24] Y. Bouligand in: A. Blumstein (Ed.) „*Liquid-Crystalline Order in Polymers*“, Academic Press, New York **1978**
- [25] R. Werbowy, D. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1976**, 34, 97
- [26] K. Shimamura, J. White, J. Feller, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 2165
- [27] G. Schröder: „*Technische Optik*“, 8. Auflage, Vogel, Würzburg **1998**
- [28] G. Stokes, *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **1852**, 9, 399
- [29] M.J. Walker, *American Journal of Physics* **1954**, 22, 170
- [30] H. Mueller, *J. Opt. Soc. Am.* **1948**, 38, 661
- [31] W.A. Shurcliff, „*Polarized Light*“, Harvard University Press, Cambridge **1962**
- [32] Werner Schmidt, „*Optische Spektroskopie*“, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2000**
- [33] G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 15
- [34] A.M. Cotton, *Ann. Chim. Physique* **1896**, 8, 347
- [35] H. Kelker, R. Hatz, „*Handbook of Liquid Crystals*“, Verlag Chemie, Weinheim **1980**
- [36] G. Joly, J. Billard, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* **1972**, B275, 485
- [37] D. Demus, L. Richter „*Textures of Liquid Crystals*“, Verlag Chemie, Weinheim **1978**
- [38] A. Donald, C. Viney, A. Ritter, *Liq. Cryst.* **1986**, 1, 287



- [39] R. Ribotta, G. Durand, *J. Phys. Paris* **1977**, 38, 179
- [40] C. Rosenblatt, R. Pindak, N. Clark, R.B. Meyer, *J. Phys. Paris* **1977**, 38, 1105
- [41] P.L. Maffettone, N. Grizzuti, G. Marrucci, *Liq. Cryst.* **1989**, 4, 385
- [42] P. Harrison, P. Navard, *Rheol. Acta* **1999**, 38, 569
- [43] P. Harrison, P. Navard, M.T. Cidade, *Rheol. Acta* **1999**, 38, 594
- [44] A.M. Donald, A.H. Windle, *J. Mater. Sci.* **1983**, 19, 2085
- [45] H. de Vries, *Acta Cryst.* **1951**, 4, 219
- [46] D. Vorländer, F. Janecke, *Z. Phys. Chem.* **1913**, 85, 697
- [47] R. Steinsträsser, *Chem.-Ztg.* **1971**, 95, 661
- [48] C.W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **1933**, 29, 883
- [49] B.N. Samoilov, *Zh. Eksp. Teoret. Fiz.* **1948**, 18, 1030
- [50] C. Emeis, L. Oosterhoff, *Chem. Phys. Letters* **1967**, 1, 129
- [51] F.S. Richardson, J.P. Riehl, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1
- [52] J. Schlessinger, I. Steinberg, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1972**, 69, 769
- [53] M. Grell, D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 895
- [54] M.W. Bouman, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **1997**, 7, 385
- [55] B.M.W. Langeveld-Voss, R.A. Janssen, M.P.T. Christiaans, S.C.J. Meeskers, P.J.M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4908
- [56] E. Peeters, M.P.T. Christiaans, R.A.J. Janssen, H.F.M. Schoo, H.J.P.M. Dekkers, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9909
- [57] E. Peeters, A. Delmotte, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 493
- [58] J.J.L.M. Cornelissen, E. Peeters, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, *Acta Polym.* **1998**, 49, 471
- [59] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2111
- [60] R. Fiesel, J. Huber, U. Apel, V. Enkelmann, R. Hentschke, U. Scherf, K. Cabrera, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 2623
- [61] R. Fiesel, U. Scherf, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 427
- [62] R. Fiesel, J. Huber, U. Scherf, K. Cabrera, *Enantiomer* **1998**, 3, 383
- [63] R. Fiesel, U. Scherf, *Acta Polym.* **1998**, 49, 445
- [64] D.D.C. Bradley, M. Grell, A. Grice, A.R. Tajbakhsh, D.F. O'Brien, A. Bleyer, *Opt. Mater.* **1998**, 9, 1
- [65] P. Pollmann, K.-J. Mainusch, H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem. NF* **1976**, 103, 295
- [66] K.-J. Mainusch, P. Pollmann, H. Stegemeyer, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 48
- [67] K.-J. Mainusch, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsen-Gesellschaft* **1974**, 78, 927
- [68] H. Stegemeyer, W. Stille, P. Pollmann, *Israel J. Chem.* **1979**, 18, 312

- [69] K.-J. Mainusch, H. Stegemeyer, *Z. Phys. Chem. NF* **1972**, 77, 210
- [70] D. Katsis, A.W. Schmid, S.H. Chen, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 181
- [71] H. Shi, B.M. Conger, D. Katsis, S.H. Chen, *Liq. Cryst.* **1998**, 24, 163
- [72] S.H. Chen, D. Katsis, A.W. Schmid, J.C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T.N. Blanton, *Nature* **1999**, 397, 506
- [73] D. Katsis, D.U. Kim, H.P. Chen, L.J. Rothberg, S.H. Chen, T. Tsutsui, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 643
- [74] M. Voigt, M. Chambers, M. Grell, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 173
- [75] M. Voigt, M. Chambers, M. Grell, *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 653
- [76] J. Schmidtke, W. Stille, H. Finkelmann, S. T. Kim, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 746
- [77] I.P. Il'chisin, E.A. Tikhonov, V.G. Tishchenko, M.T. Shpak, *JETP Lett.* **1981**, 1, 24
- [78] H. Finkelmann, S.T. Kim, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1069
- [79] V.I. Kopp, B. Fan, H.K.M. Vithana, A.Z. Genack, *Opt. Lett.* **1998**, 23, 1707
- [80] M. Ozaki, M. Kasano, D. Ganzke, W. Haase, K. Yoshino, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 306

## Kapitel 3

- [1] Dissertation G. Lüssem, Marburg **1998**
- [2] G. Schröder, "Technische Optik", 8. Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg **1998**
- [3] W. Schmidt, "Optische Spektroskopie", 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2000**
- [4] F.S. Richardson, J.P. Riehl, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1
- [5] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *Soc. Imaging Sci. Tech.* **1987**, 13, 122
- [6] B.D. Washo, *IBM Journ. Res. Develop.* **1977**, 21, 190
- [7] D. Meyerhofer, *Journ. Appl. Phys.* **1978**, 49 (7), 3993
- [8] W.J. Daughton, L.F. Givens, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 173
- [9] Ch. Nozaki, N. Imamura, Y. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 4352
- [10] M. Murakami, H. Fuji, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 225, 259
- [11] H. Yokokura, B.O. Myrvold, K. Kondo, S. Ohara, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1667
- [12] J.M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz, J.S. Patel, *J. Appl. Physics* **1987**, 62 (10), 4100

- [13] J.C. Tarczon, K. Miyano, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 1994
- [14] H. Aoyama, Y. Yamazaki, N. Matsuura, H. Mada, S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 72, 127
- [15] J.C. Wittmann, P. Smith, *Nature* **1991**, 352, 414
- [16] C.M. Pooley, D. Tabor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1972**, 329, 251
- [17] K. Wakita, S. Hotta, N. Sonoda, Y. Yang, US Patent 5 546 889
- [18] K. Pichler, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Synth. Met.* **1993**, 55, 454
- [19] B. Winkler, S. Tasch, E. Zojer, M. Ungerank, G. Leising, F. Stelzer, *Synth. Met.* **1996**, 83, 177
- [20] M. Fahlman, J. Rasmusson, K. Kaeriyama, D.T. Clark, G. Beamson, W.R. Salaneck, *Synth. Met.* **1994**, 66, 123
- [21] Y. Yoshida, N. Tanigaki, K. Yase, S. Hotta, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1587
- [22] X.L. Chen, Z. Bao, B.J. Sapjeta, A.J. Lovinger, B. Crone, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 344
- [23] Die Apparatur war von Dipl.-Chem. S. Zimmermann entworfen und realisiert worden

## Kapitel 4

- [1] "Roempp Chemie Lexikon", Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1999**
- [2] P.J. Flory, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, 234, 73
- [3] R. Werbowy, D. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1976**, 34, 97
- [4] R.D. Gilbert, P.A. Patton, *Prog. Polym. Sci.* **1983**, 9, 115
- [5] U. Vogt, P. Zugenmaier, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, 4, 759
- [6] G. Laivins, D. Gray, *Polymer* **1985**, 26, 1435
- [7] Y. Onogi, J.L. White, J.F. Fellers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 663
- [8] S. Tseng, G. Laivins, D. Gray, *Macromolecules* **1981**, 14, 715
- [9] K. Shimamura, J. White, J. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 2165
- [10] S.M. Aharoni, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1981**, 19, 495
- [11] R.D. Gilbert, „Cellulosic Polymers, Blends and Composites“, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati **1994**
- [12] S. Tseng, G. Laivins, D. Gray, *Macromolecules* **1982**, 15, 1262
- [13] R.J. Samuels, *J. Polym. Sci. Part A-2* **1969**, 7, 1197

- [14] R.S. Werbowyji, D.G. Gray, *Macromolecules* **1980**, *13*, 69
- [15] J.F. Nicoud, R.J. Twieg, in: D.S. Chemla, J. Zyss (Eds.), “*Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*”, Academic Press, Orlando **1987**
- [16] Ch.R. Moylan, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513
- [17] W.E. Moerner, S.M. Silence, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 127
- [18] N.A. Nemkovich, H. Reis, W. Baumann, *J. Lumin.* **1997**, *71*, 255
- [19] J.L. Lee, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8233
- [20] J.M. Rodriguez-Parada, R. Duran, G. Wegner, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2507
- [21] D. Davidov, C.R. Safinya, M. Kaplan, S.S. Dana, R. Schaetzing, R.J. Birgenau, J.D. Litster, *Phys. Rev.* **1979**, *B19*, 1657
- [22] Yu.M. Lvov, B.I. Ostrovskii, L.A. Feigin, *Kristallografia (Sov. Phys. Crystallography)* **1987**, *32*, 972
- [23] M. Siekmeyer, Dissertation, Clausthal **1989**
- [24] P. Zugenmaier in: „*Handbook of Liquid Crystals*“, Vol. 3, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- [25] P. Keating, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1969**, *8*, 315
- [26] W.J.A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1971**, *12*, 237
- [27] Y.R. Lin-Liu, Y.M. Shih, C.-W. Woo, H.T. Tan, *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 445
- [28] H. Kelker, H. Hatz, „*Handbook of Liquid Crystals*“, Verlag Chemie, Weinheim **1980**
- [29] H. Stegemeyer, H. Finkelmann, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *23*, 227
- [30] S. Zimmermann, Diplomarbeit, Marburg **2000**
- [31] H. Stegemeyer, K.-J. Mainusch, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 38
- [32] Ch. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319
- [33] E. Lippert, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695
- [34] E. Arici, Dissertation, Marburg **2000**
- [35] R.A. McGill, M.S. Paley, N. Souresafil, J.M. Harris, *Polym. Prepr.* **1990**, *31*, 578
- [36] M.S. Paley, R.A. McGill, S.C. Howard, S.E. Wallace, J.M. Harris, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4557
- [37] J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 96
- [38] R. Hesse, W. Hofberger, H. Bässler, *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 201
- [39] R. Kestling, U. Lemmer, R.F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler, E.O. Göbel, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 3820
- [40] A. Dickmann, H. Bässler, P.M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8136
- [41] P. Borsenberger, J.J. Fitzgerald, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4815

- [42] M. Maroncelli, G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 6221
- [43] Ch. Reichardt, „*Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*“, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Weinheim **1990**
- [44] A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J.H. Wendorff, W.X. Wirges, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **1999**, 32, 2996
- [45] Th. Förster, *Angew. Chem.* **1964**, 81, 364

## Kapitel 5

- [1] F.-H. Kreuzer, N. Häberle, H. Leigeber, R. Mauere, J. Stohrer, J. Weis: „*Cyclic Liquid Crystalline Siloxanes – Chemistry and Applications*“ in: N. Auner, J. Weis (Ed.), „*Organosilicon Chemistry III*“, WILEY-VCH, New York, Weinheim **1997**
- [2] R.D.C. Richards, W.D. Hawthorne, J.S. Hill, M.S. White, D. Lacey, J.A. Semlyen, J.W. Grey, T.C. Kendrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 95
- [3] F.-H. Kreuzer, D. Andrejewski, W. Haas, N. Häberle, G. Riepl, P. Spes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 199, 345
- [4] R. Maurer, D. Andrejewski, F.-H. Kreuzer, A. Miller, *SID Int. Symp. Dig. Tech. Papers* **1990**, 21, 110
- [5] N. Häberle, H. Leigeber, R. Maurer, A. Miller, J. Stohrer, R. Buchecker, J. Fünfschilling, M. Schadt, *SID Int. Display Res. Conf. San Diego* **1991**, 57
- [6] F.-H. Kreuzer, Ch. Bräuchle, A. Miller, A. Petri „*Cyclic Liquid-Crystalline Siloxanes as Optical Recording Media*“ in: V. Shibaev (Ed.), „*Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media*“, Springer, Berlin, Heidelberg **1996**
- [7] D. Makow, *Color Res. Appl.* **1986**, 11, 205
- [8] S.H. Chen, D. Katsis, A.W. Schmid, J.C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T.N. Blanton, *Nature* **1999**, 397, 506
- [9] M. Voigt, M. Chambers, M. Grell, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 173
- [10] M. Chambers, M. Voigt, M. Grell, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 214
- [11] V.I. Kopp, B. Fan, H.K.M. Vithana, A.Z. Genack, *Opt. Lett.* **1998**, 23, 1707

## 8 Anhang

### Publikationen und Tagungsbeiträge

#### Publikationen

H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, A. Greiner: „Tuning of the pitch height of thermotropic cellulose esters“, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2050

E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff: „Optical properties of guest host systems based on cellulose“, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2083

H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, A. Greiner: „Effect of Blending of Cholesteric Cellulose Esters on the Pitch Height“, *Macromol. Biosci.* **2001**, 1, 45

H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner: „Poly(p-xylylene) Nanotubes by Coating and Removal of Ultrathin Polymer Template Fibers“, *Macromolecules* **2002**, 35, 2429

#### Vorträge auf Tagungen

„Polarisierte Emission durch Flüssigkristalle“, Seminar des Graduiertenkollegs „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“, Riezlern, Österreich **1999**

„Preparation and Structuring of Polymer Films“, Seminar des Graduiertenkollegs „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“, Rackeve, Ungarn **2000**

„Flüssigkristalline Polymere und polarisierte Emission“, Seminar des Graduiertenkollegs „Optoelektronik mesoskopischer Halbleiter“, Riezlern, Österreich **2001**

## Poster auf Tagungen

„*Präparation, Struktur und optische Eigenschaften von Cellulose-Farbstoff/Guest-Host-Systemen*“, H. Hou, A. Reuning, A. Greiner, J.H. Wendorff, Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate“, Bad Herrenalb **1999**

„*Cellulosederivate als Matrix in Wirt-Gast-Systemen – Struktur und Wechselwirkung*“, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate“, Bad Herrenalb **2000**

„Guest host systems for light emitting diodes based on cholesteric cellulose derivatives“, E. Arici, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, J.H. Wendorff, S. Zimmermann, Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg **2000**

„*Spezifische Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Chromophoren für Funktionssysteme im Bereich der Optik und Sensorik*“, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, A. Thomas, J.H. Wendorff, Berichtskolloquium des DFG-Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate“, Bad Herrenalb **2001**

„Polymers emitting circularly polarized light: Liquid crystalline cellulose derivatives for display applications“, A. Greiner, H. Hou, A. Reuning, A. Thomas, J.H. Wendorff, Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg **2002**

## Lebenslauf

25.04.1972	Geboren in Lich als erster Sohn von Erhard Reuning (Dipl.-Ingenieur) und Renate Reuning (Hausfrau), geb. Keil.
1978-1982	Grundschule Ranstadt
1982 - 91	Gymnasium Nidda
Juni 1991	Abitur am Gymnasium Nidda
Juli 1991 - September 1992	Zivildienst an der Neurologischen Klinik Bad Salzhausen
April 1993	Beginn des Chemiestudiums an der Justus-Liebig-Universität Gießen
September 1995	Vordiplom an der JLU Gießen
August - Oktober 1997	Praktikum am Institut für Naturstoffchemie an der Universität Limoges, Frankreich
April 1998	Diplomprüfungen
Mai - November 1998	Diplomarbeit zum Thema Membranpervaporation am Physikalisch-chemischen Institut der JLU Gießen unter Prof. Dr. Seidel
Seit März 1999	Dissertation bei Prof. J.H. Wendorff im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Seit September 2002	Wissenschaftsjournalistisches Volontariat beim DeutschlandRadio Berlin



## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich meine Dissertation „Optische Eigenschaften von cholesterischen Guest-Host-Systemen: Fluoreszenzfarbstoffe in Celluloseestern und zyklischen Siloxanen“ selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Berlin, den 25.10.2002

## Danksagungen

Herrn Prof. Dr. J.H. Wendorff möchte ich danken für seine Unterstützung bei dieser Arbeit, für seine Erfahrung, seine guten Ideen und seine Diskussionsbereitschaft. Außerdem danke ich ihm für die Übernahme des Hauptreferats.

Herrn Prof. Dr. A. Greiner möchte ich danken für die Bereitstellung der Cellulosederivate, für die gute Zusammenarbeit und die Übernahme des Koreferates.

Herr Dr. H. Hou hat unablässig Cellulosederivate synthetisiert, und Herr Dipl. Chem. Arne Thomas hat herausgefunden, wie man fluorophore Seitengruppen daran anbringt. Beiden gebührt mein Dank dafür.

Ich danke Herrn Dipl. Chem. Sven Zimmermann für die gute und unterhaltsame Zusammenarbeit und seine Unterstützung im Rahmen seiner Diplom-Arbeit.

Herrn Dipl. Phys. A. Bayer danke ich für die Bereitstellung seines optischen Universalaufbaus, für gemeinsames Forschen, Diskutieren, Grübeln, Basteln, Zweifeln und für manche nützliche Belehrung.

Mein Dank gebührt auch der DFG, die diese Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate“ finanziell unterstützt hat.

Herrn Dr. Hanelt vom Elektrochemischen Konsortium (Wacker) danke ich für die Bereitstellung der zyklischen Siloxane.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wendorff danke ich für die schöne Zeit auf und um die Lahnberge herum.

Für die Erledigung all der organisatorischen Arbeit danke ich der Crew aus dem Sekretariat, Herrn Donner, Frau Schlauf und Frau Waschk. Ebenso danke ich Frau ter Laak.

Ich danke den Mitarbeitern aus der Feinmechanikerwerkstatt und der Elektrowerkstatt für ihre stete Bereitschaft, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Für seinen organisatorischen Beistand danke ich meinem „Mann in Marburg“, Herrn Dipl. Chem. Cand. Christopher Stillings.

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines Studiums nicht nur finanziell unterstützt haben.